



Evolution temporelle du méthane et du protoxyde d'azote dans l'atmosphère : contrainte par l'analyse de leurs isotopes stables dans le névé et la glace polaires.

Sophie Bernard

► To cite this version:

Sophie Bernard. Evolution temporelle du méthane et du protoxyde d'azote dans l'atmosphère : contrainte par l'analyse de leurs isotopes stables dans le névé et la glace polaires.. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00701325

HAL Id: tel-00701325

<https://theses.hal.science/tel-00701325>

Submitted on 25 May 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183**
Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier
54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex (France)

**EVOLUTION TEMPORELLE DU METHANE ET DU PROTOXYDE
D'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE : CONTRAINTE PAR L'ANALYSE DE
LEURS ISOTOPES STABLES DANS LE NEVE ET LA GLACE POLAIRES**

Sophie BERNARD

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de Soutenance : 10 décembre 2004

Composition du jury :

M.	Michel Fily	Président
Mme	Hélène Cachier	Rapporteur
M.	Robert Delmas	Rapporteur
M.	Thomas Blunier	Examineur
M.	Thomas Röckmann	Examineur
M.	Jérôme Chappellaz	Directeur de thèse



**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT
UMR5183**
Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier
54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex (France)

**EVOLUTION TEMPORELLE DU METHANE ET DU PROTOXYDE
D'AZOTE DANS L'ATMOSPHERE : CONTRAINTE PAR L'ANALYSE DE
LEURS ISOTOPES STABLES DANS LE NEVE ET LA GLACE POLAIRES**

Sophie BERNARD

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de Soutenance : 10 décembre 2004

Composition du jury :

M.	Michel Fily	Président
Mme	Hélène Cachier	Rapporteur
M.	Robert Delmas	Rapporteur
M.	Thomas Blunier	Examineur
M.	Thomas Röckmann	Examineur
M.	Jérôme Chappellaz	Directeur de thèse

« [...]

Si tu rêves, sans faire de tes rêves ton pilastre ;
Si tu penses, sans faire de penser toute leçon ;
Si tu sais rencontrer Triomphe ou bien Désastre,
Et traiter ces trompeurs de la même façon ;

[...]

A toi sera la Terre et son bien délectable,
Et, -bien mieux- tu seras un Homme, mon fils. »

Rudyard Kipling

« Tu as fait beaucoup
Si tu t'es accoutumé à la patience »

Goethe

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté de lire les quelques 300 pages de mon manuscrit. Je remercie Michel Fily d'avoir présidé ce jury, Hélène Cachier et Robert Delmas de m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse et Thomas Blunier et Thomas Röckmann d'avoir accepté de voyager depuis la Suisse et l'Allemagne pour assister à ma soutenance.

Mais je viens de commencer par l'épilogue...

Tout a commencé lors d'un stage à l'AIEA, lorsqu'un certain Sandor Mulsow m'a transmis, plus qu'un savoir, la curiosité, la passion, l'envie de comprendre. Il a été mon guide « spirituel » et avec sa famille, ils ont su être présents dans les moments opportuns. Je ne remercierai jamais assez Imma et toute sa petite famille, pour son soutien sans faille et son accueil toujours plus chaleureux. Merci à Juan-Carlos pour les discussions philo et pour m'avoir appris à relativiser. Et puis je remercie tellement Laurent pour tous les fou-rires que nous avons pu partager...

Mon DEA a suivi, et je suis reconnaissante envers Francis Grousset pour m'avoir soutenue dans mon projet de stage, puis dans mon choix de partir au LGGE...

C'est alors que ma thèse a pu débiter au LGGE, grâce à Jérôme, sans qui l'un de mes nombreux rêves n'aurait pu se réaliser ! Et quelle chance de pouvoir réaliser ses rêves ! Alors je le remercie de tout mon cœur de m'avoir accordé sa confiance, d'avoir su instaurer une relation de confiance et de respect, de m'avoir soutenue, d'avoir cru en moi et de m'avoir permis de partir en Antarctique...

Pendant cette thèse, j'ai eu l'occasion de travailler avec des chercheurs qui eux aussi, m'ont fait confiance. J'exprime toute ma reconnaissance à John Mak pour m'avoir initiée à l'analyse du monoxyde de carbone et Todd Sowers pour le partage de ses connaissances sur le méthane . Je n'oublie pas Thomas Röckmann qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et m'a ainsi apporté une aide tellement précieuse à un moment délicat de ma thèse, ni Jan, Berndt, Mark et bien-sûr Robina qui m'a fait découvrir Heidelberg et les délices de la cuisine pakistanaise. Je suis reconnaissante envers Jakob Schwander, Karin, Renato, Christophe pour leur accueil à Berne.

Au LGGE, je remercie l'ensemble du secrétariat pour m'avoir facilité la vie entre contrats, commandes, missions, et autres tâches qui me dépassent, le service technique pour leur aide dans des domaines aussi divers que variés, et bien-sûr, le service informatique pour avoir répondu à mes appels de détresse ; merci à Marie en particulier pour sa disponibilité.

Je remercie Jean-Marc Barnola pour avoir répondu patiemment à toutes mes questions et pour m'avoir aidé à décortiquer ce cher modèle de diffusion. Et puis, comment ne pas être reconnaissante envers tous ces gens qui, d'une façon ou d'une autre ont éclairé mes journées, m'ont fait rire et m'ont encouragée : Christophe F., Paul, Fred P., Jean-Luc, Joël, Armelle, Jacques, Marie-Christine, et tous les autres...Merci à tous les membres du groupe gaz avec lesquels j'ai pu partager de nombreux gâteaux et je souhaite bonne chance aux « nouveaux » : Jost et Laetitia.

Que serait un labo sans ses étudiants ? Alors je souhaite bonne chance aux doctorants actuels, ceux qui sont sur le point de terminer (courage Gilles) ou ceux qui viennent de commencer...Je remercie en particulier Estelle, Paolo et Mélanie pour leur soutien et leur amitié...

Un peu plus haut, j'ai mentionné un rêve que j'ai eu l'occasion de réaliser au cours de ces trois années...J'ai pu toucher ce grand continent blanc qu'est l'Antarctique. J'ai pu le découvrir - un peu, le vivre - certainement et l'aimer - sans aucun doute ! Mais si j'ai pu le ressentir ainsi, c'est aussi grâce à toute l'équipe de « Berkner Island » : Dave, Trevor, Geneviève, Rob et Olivier A. Je remercie énormément Rob de m'avoir fait confiance pour le forage et de m'avoir laissé piloter son carottier ; je n'oublierai pas nos discussions sous la tente Scott...J'ai été particulièrement heureuse de partager cette expérience avec Olivier A. qui a su déclencher tellement de fou-rires ; merci Olivier A., je n'oublierai jamais !

Et puis, je ne peux pas imaginer ce qu'auraient été ces trois années sans mes deux collègues gaziers : Blandine et Greg...Au fil du temps, ils sont devenus bien plus que des collègues...des amis ! Qu'il est bon de savoir que l'on peut compter sur quelques personnes...et je sais que je peux compter sur eux ! Trois ans, finalement, c'est court, mais nous avons déjà vécu un mariage et une naissance...J'espère que nous continuerons à partager de nombreux moments forts encore ! Je vous dis tout simplement, du plus profond de mon cœur : MERCI...

Mais, finalement, tout ceci n'aurait pu avoir lieu sans mes parents et mes sœurs ! Comment les remercier pour leur amour immense, leur soutien sans faille, leur compréhension et leur patience à toute épreuve ? Merci à mes chers neveux et nièces qui, à leur façon m'ont éloignée de mes petits tracas quotidiens, et à mes beaux-frères toujours prêts à me faire profiter de leur humour...

Enfin, je n'aurais certainement pas pu réussir cette thèse sans Toi. Ou peut-être y serais-je parvenue, mais pas de cette façon...Mais qui es-tu, « Toi » ? Jonathan Livingston Le Goéland, Le Capitaine et Les Rêves, Le Passionné, L'Amoureux de la vie, Celui qui révèle aux gens leur valeur ? Tu m'as tellement appris, tellement ! Toi, tu es mon Tout...Alors, je te dédie ce manuscrit...Merci, merci...

A Olivier,

RESUME

L'analyse des rapports isotopiques revêt une importance croissante dans l'étude des sources et puits des gaz traces atmosphériques et dans la détermination des diverses réactions chimiques mises en jeu.

Dans le cadre de cette thèse, la composition isotopique du méthane piégé dans l'air du névé d'un site Arctique et d'un site Antarctique a été mesurée. A partir des profils obtenus dans le névé, et grâce à l'application récursive d'un modèle de transport diffusif des gaz à travers le névé, l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère depuis 1950 AD a pu être reconstruite pour ces deux sites. La compilation de données existantes avec les résultats de cette étude a permis de déduire une évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'ordre de +0.03‰/an dans l'hémisphère sud et +0.007‰/an dans l'hémisphère nord, depuis 1950 AD.

Une méthode d'extraction et d'analyse du protoxyde d'azote dans l'air occlus dans la glace polaire a été mise au point avec succès, donnant alors accès à la composition isotopique du N_2O en période pré-industrielle. La composition isotopique du N_2O piégé dans le névé et la glace d'un site Arctique et d'un site Antarctique a été mesurée. Les profils alors obtenus ainsi que l'utilisation du modèle de diffusion, également employé pour le CH_4 , ont donné accès à l'évolution continue du signal isotopique du N_2O dans l'atmosphère depuis le début de l'ère industrielle. En couplant les résultats obtenus pour les deux sites, l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$ a pu être déduite : elle est de l'ordre de -2.7‰, -2.4‰, -3.0‰ et -2.0‰ depuis 1700 AD respectivement. Une tendance sur le signal depuis 1970 AD a également pu être obtenue.

L'alourdissement du signal isotopique observé dans le cas du méthane et l'allègement obtenu dans le cas du protoxyde d'azote confirment une responsabilité primordiale des sources d'origine anthropique dans l'augmentation exponentielle de la teneur de ces gaz depuis la révolution industrielle et permettent de proposer des scénarii plus restrictifs sur les sources et puits impliqués.

Finalement, bien que la mise au point d'un système expérimental dédié à l'analyse de la composition isotopique du monoxyde de carbone par spectrométrie de masse en flux continu n'ait pas été suffisante pour aboutir à un système stable, de nombreuses améliorations ont été apportées afin de pouvoir mesurer les rapports isotopiques de ce gaz dans un futur proche.

ABSTRACT

The analysis of isotope ratios is of increasing importance to study the sources and sinks of atmospheric trace gases and to investigate their chemical reaction pathways.

In the frame of this thesis, the isotopic composition of methane trapped in firn air from an Arctic and an Antarctic sites has been measured. From firn profiles, and thanks to the recursive use of a physical model of diffusive gas transport through the firn, the evolution of atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ could be reconstructed for both sites. The compilation of existing data with this study results makes it possible to infer a $\delta^{13}\text{CH}_4$ evolution of about +0.03‰/an in the southern hemisphere and +0.007‰/an in the northern hemisphere, since 1950 AD.

A sensible method for extraction and analysis of nitrous oxide in air occluded in polar ice has been developed and successfully tested, thus giving access to the N_2O isotopic composition during pre-industrial era. The isotopic composition of N_2O trapped in firn and ice from one Arctic and one Antarctic sites has been measured. The experimental profiles as well as the use of the diffusive model, also used for CH_4 , lead to the continuous evolution of the N_2O isotopic signal in the atmosphere, since the industrial era. By combining both sites results, the evolution of $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{1}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$ could be inferred: it is about -2.7‰, -2.4‰, -3.0‰ et -2.0‰ since 1700 AD, respectively. A trend since 1970 AD could also be deduced.

The isotopic enrichment observed in the case of methane and the isotopic depletion deduced for nitrous oxide confirm a major anthropogenic sources responsibility in the exponential growth of these gases concentration since pre-industrial times and allow to suggest more restrictive scenarios about involved sources and sinks.

Finally, although an experimental set up dedicated to the analysis of carbon monoxide isotopic composition by continuous flow mass spectrometry was not sufficient enough to lead to a stable system, many improvements have been made in order to be able to measure the isotopic ratios of this gas, in a near future.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	13
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES.....	19
INTRODUCTION et OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	25
CHAPITRE I Contexte de l'étude.....	29
I-1 L'effet de serre.....	29
I-1-1 Le système radiatif.....	29
I-1-2 Gaz et chimie atmosphériques.....	32
I-2 Le Méthane	35
I-2-1 Chimie atmosphérique.....	35
I-2-1-1 Troposphère	35
I-2-1-2 Stratosphère.....	37
I-2-2 Bilan	38
I-2-2-1 Sources.....	39
I-2-2-2 Puits.....	40
I-2-3 Evolution	41
I-2-3-1 Sources.....	41
I-2-3-2 Puits.....	42
I-2-4 Les isotopes.....	43
I-2-4-1 Présentation.....	43
I-2-4-2 Constante cinétique isotopique	45
I-2-4-3 Isotopie du méthane	45
I-2-5 Observations.....	50
I-2-6 Bilan dans l'utilisation des isotopes du CH ₄	52
I-3 Le protoxyde d'azote.....	54
I-3-1 Chimie atmosphérique.....	54
I-3-2 Bilan	56
I-3-2-1 Sources.....	57

I-3-2-2 Puits.....	59
I-3-3 Evolution	60
I-3-4 Les isotopes	61
I-3-4-1 Présentation.....	61
I-3-4-2 Signature isotopique des sources	62
I-3-4-3 Fractionnement dû aux puits.....	65
I-3-5 Fractionnement indépendant de la masse.....	67
I-3-6 Bilan dans l'utilisation des isotopes du N ₂ O.....	69
I-4 Le monoxyde de carbone	70
I-4-1 Chimie atmosphérique.....	71
I-4-2 Bilan	71
I-4-2-1 Teneur et distribution.....	71
I-4-2-2 Sources	74
I-4-2-2 Puits.....	75
I-4-2 Evolution	76
I-4-3 Les isotopes	79
I-4-3-1 Présentation.....	79
I-4-3-2 Signature isotopique des sources	79
I-4-3-2 Fractionnement dû aux puits.....	81
I-4-4 Fractionnement indépendant de la masse.....	82
I-4-5 Utilisation des isotopes du CO	83
I-4-5-1 Observations	83
I-4-5-2 Bilan.....	85
I-4-6 Influence de l'évolution des sources sur la composition isotopique atmosphérique du monoxyde de carbone.....	86
CHAPITRE II <i>L'archive glaciaire</i>	87
II-1 Description du névé	87
II-1-1 Structure du névé	87
II-1-2 Flux d'air (transport des gaz) à l'intérieur du névé.....	88
II-1-3 Distribution en âge du gaz	90
II-2 Modélisation	91
II-2-1 Transport des gaz.....	91
II-2-2 Hypothèses sur la structure du névé.....	92

II-2-3 Equations de conservation	93
II-2-3-1 Pores ouverts.....	93
II-2-3-2 Pores fermés (ou bulles)	94
II-2-4 Paramétrisation	95
II-2-5 Reconstruction temporelle par la méthode de Monte-Carlo	97
II-2-5-1 Fonction exponentielle	98
II-2-5-2 Polynôme du troisième degré	99
II-2-6 Validité des scénarii dans le temps	100
II-3 La Glace	103
II-3-1 Piégeage du gaz.....	103
II-3-2 Age du gaz	103
II-3-2-1 Age de la glace à la fermeture des pores	103
II-3-2-2 Age du gaz à la fermeture des pores.....	104
II-3-2-3 Age du gaz dans la glace	105
II-4 Les sites de prélèvement	106
II-4-1 Choix du site	106
II-4-1-1 Air ancien	106
II-4-1-2 Bonne résolution temporelle.....	107
II-4-2 Sites étudiés	108
II-4-2-1 Hémisphère Nord : North GRIP	108
II-4-2-2 Hémisphère Sud : Berkner Island et Pôle Sud.....	109
CHAPITRE III <i>Système expérimental</i>.....	113
III-1 Prélèvement de l'air du névé	113
III-1-1 Pompage d'air.....	113
III-1-2 Echantillonnage	116
III-2 Mesure des rapports de mélange	118
III-2-1 Séparation	119
III-2-2 Quantification	120
III-2-3 Intégration.....	121
III-3 Mesure des rapports isotopiques	122
III-3-1 Le méthane	124
III-3-1-1 Pré-concentration	124

III-3-1-2 Séparation chromatographique.....	125
III-3-1-3 Oxydation.....	126
III-3-1-4 Analyse.....	128
III-3-1-5 Gaz de référence.....	129
III-3-2 Le protoxyde d'azote.....	130
III-3-2-1 Extraction et Pré-concentration.....	131
III-3-2-2 Séparation chromatographique.....	131
III-3-2-3 Admission - Interface « open split »	132
III-3-2-4 Analyse.....	132
III-3-2-5 Gaz de référence.....	134
III-3-2-6 « Brouillage » isotopique	134
III-3-2-7 Fractionnement intramoléculaire du gaz de référence	134
III-3-2-8 Spectromètre de masse DeltaPlus XP	135
III-3-3 Le monoxyde de carbone.....	136
III-3-3-1 Pré-concentration	137
III-3-3-2 Séparation - Analyse	137
III-3-3-3 Validation de la méthode.....	138
III-3-3-4 Dôme C	140
III-3-3-5 Tests	141
III-4 La glace.....	144
III-4-1 Fusion-regel [Aballain, 2002].....	146
III-4-2 Fusion	148
III-4-2-1 Tests CO	149
III-4-2-2 Tests N ₂ O	150
CHAPITRE IV Résultats et interprétation	155
IV-1 Résultats	155
IV-1-1 Le méthane	155
IV-1-1-1 Validation des mesures	155
IV-1-1-2 Description des résultats	157
IV-1-1-3 Paramétrisation du modèle de diffusion.....	163
IV-1-1-4 Distribution en âge	166
IV-1-1-5 Construction des scénarii isotopiques atmosphériques.....	168
IV-1-1-6 Comparaison modèle / mesures	169

IV-1-1-7 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère	180
IV-1-2 Le protoxyde d'azote.....	220
IV-1-2-1 Stabilité des mesures	220
IV-1-2-2 Description des résultats	222
IV-1-2-3 Paramétrisation du modèle de diffusion.....	226
IV-1-2-4 Distribution en âge	228
IV-1-2-5 Construction des scénarii isotopiques atmosphériques	230
IV-1-2-6 Comparaison modèle / mesures	232
IV-1-2-7 Evolution de la composition isotopique du N_2O dans l'atmosphère	243
IV-2 Discussion	255
IV-2-1 Le méthane	255
IV-2-1-1 Synthèse des tendances obtenues.....	255
IV-2-1-2 Modélisation.....	257
IV-2-1-3 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique de 1950 à 2003 AD	264
IV-2-1-4 Alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique.....	268
IV-2-1-5 Perspectives.....	273
IV-2-2 Le protoxyde d'azote.....	275
IV-2-2-1 Synthèse des tendances obtenues.....	275
IV-2-2-2 Discussion	279
IV-2-2-3 Perspectives.....	287
CONCLUSION.....	289
ANNEXE A.....	293
ANNEXE B.....	297
ANNEXE C.....	301
ANNEXE D.....	305
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	309

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Chapitre I

<i>Figure I-1</i>	Energie radiative reçue et émise par la Terre
<i>Figure I-2</i>	Equilibre annuel moyen de l'énergie pour le système Terre-atmosphère
<i>Figure I-3</i>	Forçages radiatifs globaux moyens dus à divers agents actifs de 1750 AD à nos jours, et niveaux de connaissance associés
<i>Figure I-4</i>	Teneur de l'atmosphère en CO ₂ , CH ₄ et N ₂ O de 1000 AD à 2000 AD d'après des mesures directes dans l'atmosphère et des analyses de glace polaire
<i>Figure I-5</i>	Schéma de la chaîne de réactions d'oxydation du méthane et du monoxyde de carbone dans la troposphère
<i>Figure I-6</i>	Schéma de la chaîne d'oxydation du méthane dans la stratosphère
<i>Tableau I-1</i>	Estimations du bilan global du CH ₄ en Tg(CH ₄)/an d'après différentes sources
<i>Figure I-7</i>	Double signature isotopique des diverses sources du méthane déterminées expérimentalement, d'après une compilation de données par [Marik, 1998]
<i>Tableau I-2</i>	Récapitulatif des coefficients de fractionnement des différents puits de méthane
<i>Figure I-8</i>	Cycles saisonniers du rapport de mélange et du $\delta^{13}\text{C}$ et du δD du CH ₄ à trois stations, Neumayer, Izaña et Alert
<i>Figure I-9</i>	Rapport de mélange du N ₂ O dans la haute troposphère et la stratosphère
<i>Tableau I-3</i>	Estimations du bilan global du protoxyde d'azote (en TgN/an)
<i>Figure I-10</i>	Double signature isotopique des diverses sources du protoxyde d'azote
<i>Tableau I-4</i>	Coefficients de fractionnement associés aux puits de N ₂ O
<i>Figure I-11</i>	Diagramme à trois isotopes représentant le fractionnement isotopique indépendant de la masse
<i>Figure I-12</i>	Représentation en 3D de la distribution méridienne des concentrations en monoxyde de carbone au cours de la période 1991 AD – 1995 AD
<i>Tableau I-4</i>	Estimation du bilan global du CO troposphérique, en Tg(CO)/an
<i>Figure I-13</i>	Double signature isotopique des diverses sources du monoxyde de carbone
<i>Tableau I-5</i>	Coefficients de fractionnement associés aux puits du monoxyde de carbone
<i>Figure I-14</i>	Cycles saisonniers du rapport de mélange et de la composition isotopique du monoxyde de carbone

Chapitre II

- Figure II-1* Processus de densification du névé
- Figure II-2* Distribution en âge du CH₄ piégé à diverses profondeurs du névé de North GRIP (Groenland)
- Figure II-3* Représentation des différents flux d'air intervenant dans les équations de conservation. Localisation de ces flux par rapport aux différentes couches du névé
- Figure II-4* Profils du paramètre de structure $\gamma = D_{\text{eff}}/D_{\text{ij}}$ en fonction de la porosité ouverte dans le névé de différents sites, modélisés selon l'inversion de gaz connus dans l'atmosphère et le névé, et droite de proportionnalité (1.92f-0.23)
- Figure II-5* Représentation schématique de la reconstruction temporelle par la méthode de Monte-Carlo
- Figure II-6* Distribution en profondeur de diverses classes d'âge de méthane dans le névé de Devon Island
- Figure II-7* Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Pôle Sud
- Figure II-8* Age moyen et âge correspondant au maximum de la fonction de distribution du méthane dans le névé de North GRIP
- Figure II-9* Carte du Groenland
- Figure II-10* Carte de l'Antarctique
- Tableau II-1* Caractéristiques des sites de prélèvement d'air utilisés dans cette étude

Chapitre III

- Figure III-1* Carottier électromécanique et manchon utilisés pour le forage et le prélèvement d'air dans le névé, lors de la mission réalisée à Berkner Island (Antarctique)
- Figure III-2* Têtes « supérieure » et « inférieure » connectées au manchon
- Figure III-3* Niveau de CO₂ mesuré par le LICOR à 52 m de profondeur.
- Figure III-4* Schéma des différentes pompes utilisées pour le prélèvement d'air dans le névé
- Figure III-5* Photo des différentes bouteilles utilisées lors de la mission à Berkner Island (Antarctique)

- Figure III-6* Représentation schématique de la ligne de mesure des rapports de mélange du CH₄, CO₂ et N₂O
- Figure III-7* Exemple d'un chromatogramme
- Figure III-8* Schéma de principe du système expérimental de pré-concentration du CH₄
- Figure III-9* Schéma de l'interface de combustion et de l'injection dans le spectromètre de masse
- Figure III-10* Schéma de la ligne de pré-concentration et d'analyse du N₂O
- Figure III-11* Schéma de la ligne de pré-concentration du CO
- Figure III-12* Validité de la méthode d'analyse du CO par la mesure du standard SM
- Figure III-13* Composition isotopique du CO dans le névé de Dôme C
- Tableau III-1* Tests réalisés dans le but d'isoler la source du fractionnement du CO
- Figure III-14* Tendances observées lors de l'analyse isotopique du CO
- Figure III-15* Schéma des cellules utilisées pour l'extraction de l'air contenu dans la glace
- Figure III-16* Schéma de la ligne d'extraction de l'air piégé dans la glace
- Tableau III-2* Composition isotopique du CO obtenue après différents tests
- Tableau III-3* Composition isotopique du N₂O obtenue après extraction de la glace

Chapitre IV

- Figure IV-1* Stabilité des mesures du standard externe csiro 1636
- Figure IV-2* Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans les névés de NGRIP et Berkner Island
- Figure IV-3* $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique à Alert et NGRIP à la date du prélèvement en surface
- Figure IV-4* $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique à Pôle Sud et Berkner Island à la date du prélèvement en surface
- Figure IV-5* Rapport de mélange du CH₄ – Profils expérimental et modélisé
- Figure IV-6* Distribution en âge du CH₄ dans les névés de NGRIP et Berkner Island
- Tableau IV-1* Récapitulatif des paramètres utilisés pour la construction des scénarii à NGRIP et Berkner Island
- Figure IV-7* Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de NGRIP et écart mesures / modèle
- Figure IV-8* Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island et écart mesures / modèle
- Figure IV-9* Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island (57 m) et écart mesures / modèle

- Figure IV-10* Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour NGRIP
- Figure IV-11* Scénarii d'évolution isotopique dans l'atmosphère à NGRIP et mesures atmosphériques directes à Alert (Arctique – NOAA)
- Figure IV-12* Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island
- Figure IV-13* Scénarii d'évolution isotopique dans l'atmosphère à Berkner Island et mesures atmosphériques directes à Pôle Sud et Baring Head (Nouvelle-Zélande)
- Figure IV-14* Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island -2 points
- Tableau IV-2* Tableau récapitulatif des tendances observées sur le signal $\delta^{13}\text{CH}_4$ à NGRIP et Berkner Island
- Figure IV-15* Stabilité des mesures du standard externe SIL pendant les périodes d'analyses des échantillons de NGRIP et Berkner Island
- Figure IV-16* Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$ dans le névé et la glace de NGRIP et Berkner Island
- Tableau IV-3* Ecart-type et amplitude sur le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$ à NGRIP
- Tableau IV-4* Ecart-type et amplitude sur le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$ à Berkner Island
- Figure IV-17* Rapports de mélange du N_2O – Profils expérimental et modélisé
- Figure IV-18* Distribution en âge du N_2O dans les névés de NGRIP et Berkner Island
- Tableau IV-5* Correspondance profondeur échantillonnée – âge du N_2O dans la glace
- Tableau IV-6* Récapitulatif des paramètres utilisés pour la construction des scénarii à NGRIP et Berkner Island *via* l'équation exponentielle
- Figure IV-19* Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé et la glace de NGRIP et écart modèle / mesures
- Figure IV-20* Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé et la glace de Berkner Island et écart modèle / mesures
- Figure IV-21* Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé et la glace de Berkner Island (57 m) et écart modèle / mesures
- Figure IV-22* Représentation de l'écart-type sur les mesures de la glace
- Figure IV-23* Scénarii d'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère testés pour NGRIP

Figure IV-24 Scénarii d'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island

Figure IV-25 Scénarii d'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island (-2 points)

Tableau IV-7 Tableau récapitulatif des tendances observées sur les signaux $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du N_2O à NGRIP et Berkner Island

Tableau IV-8 Tendances sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ calculées depuis 1950 AD

Figure IV-26 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère pour différents sites antarctiques

Figure IV-27 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island

Figure IV-28 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island

Figure IV-29 Rapport de mélange du CH_4 dans le névé de Berkner Island – Profils expérimental et modélisés en utilisant les tortuosités moyenne, minimale et maximale

Figure IV-30 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de NGRIP

Figure IV-31 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère à Dôme C, Queen Maud Land, Pôle Sud et Berkner Island

Figure IV-32 Scénario d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique en Antarctique

Tableau IV-9 Evolution de la composition isotopique du N_2O au cours du temps

Figure IV-33 Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et du $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère selon différentes études

Figure IV-34 Evolution de la composition isotopique du N_2O dans l'atmosphère

Tableau IV-10 Evolution de la composition isotopique du N_2O atmosphérique depuis le début de l'ère pré-industrielle et tendance sur le signal depuis 1970 AD

INTRODUCTION et OBJECTIFS DE L'ETUDE

Les systèmes de tous types partagent des caractéristiques communes, la plus basique d'entre elles étant que chaque système est un groupe d'éléments interagissants, interdépendants et formant une entité collective. Ces systèmes sont caractérisés par leur état dynamique, réagissant constamment à des forces motrices et à des perturbations venant de l'intérieur et de l'extérieur. Une conséquence de ce dynamisme est que la longévité d'un système n'est pas assurée : certains systèmes demeurent virtuellement inchangés pendant de longues périodes, d'autres alternent rapidement entre croissance et déclin, d'autres meurent. La perception de la Terre comme un système indépendant et dynamique est supportée par l'évidence que la planète a connu chacune de ces étapes, excepté la dernière.

Les sources d'énergie terrestres (les forces motrices) sont constituées des radiations solaires, et, à un degré moindre, de la perte de chaleur depuis le centre de la planète. Le système Terre peut répondre rapidement aux changements de ces sources d'énergie, tels que les fluctuations des radiations solaires. Les réponses du système à ces changements peuvent être étudiées à travers l'un des éléments le constituant : le climat. Le climat est influencé par cinq entités différentes : l'atmosphère, la cryosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la pédosphère.

Les Hommes sont spontanément conscients et curieux de leur futur. Nous savons que des changements peuvent et vont se produire –dans la situation politique, économique, familiale- et nous essayons de planifier nos vies en fonction de ces changements. Depuis les dernières décennies, un autre intérêt a été ajouté à la liste : les conséquences possibles des changements du système Terre. Une question naturelle vient alors à l'esprit : « Etant donné ce que nous connaissons des changements qui se sont produits dans le passé, pouvons-nous prédire les caractéristiques de l'atmosphère et du climat de demain ? ».

C'est dans ce contexte que sont apparues de nombreuses études tentant de comprendre les changements s'étant produits dans les cinq entités précédemment citées. Nous nous intéresserons au premier : l'atmosphère. En particulier, l'effet de serre est devenu une problématique majeure ces dernières années avec la publication de travaux scientifiques

faisant état d'une augmentation exponentielle du rapport de mélange des gaz à effet de serre depuis le début de l'ère industrielle. D'autres gaz, radiativement inactifs, jouent un rôle indirect sur le climat à travers leurs réactions avec des composés agissant directement sur l'atmosphère.

Face à la difficulté de contraindre le bilan global de ces gaz, de nouveaux outils se sont développés. La composition isotopique des gaz traces atmosphériques fournit une information unique sur leur origine et leurs réactions avec l'atmosphère. Des faibles variations dans les taux de production et de destruction des espèces ainsi que des changements dans la composition isotopique du matériau source peuvent produire des changements dans la signature isotopique d'un composé spécifique ; cette caractéristique permet alors de tracer l'origine et le devenir du gaz dans l'atmosphère.

Notre travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un programme européen : CRYOspheric Studies of Atmospheric Trends of stratospherically and radiatively important gases (CRYOSTAT). Le but de CRYOSTAT est de reconstruire l'histoire de tous les gaz à effet de serre (autres que la vapeur d'eau) et des substances détruisant l'ozone, sur les deux cents dernières années, depuis l'ère pré-industrielle jusqu'à aujourd'hui. Le niveau naturel de ces gaz sera déterminé, l'augmentation progressive due aux émissions anthropiques documentée et l'impact sur la chimie atmosphérique globale et le climat venant de ces changements étudié.

Cette étude s'intéressera plus particulièrement à l'évolution atmosphérique du méthane, du protoxyde d'azote et du monoxyde de carbone sur les deux cents dernières années. Cette évolution sera contrainte par l'analyse de leurs isotopes stables.

Ce travail a été mené en collaboration avec Thomas Röckmann du Max Planck Institut de physique nucléaire de Heidelberg (Allemagne), pour l'évolution de la composition isotopique du protoxyde d'azote. Une collaboration a été mise en place avec John Mak, de l'Université de Stony Brook (USA), invité au LGGE, pour l'analyse isotopique du monoxyde de carbone. Enfin, l'analyse de la composition isotopique du méthane a été réalisée au LGGE, en s'appuyant en partie sur une collaboration avec Todd Sowers (Université de Pennsylvannie, USA) pour l'analyse de l'air de Pôle Sud.

Les objectifs de l'étude étaient :

- Développer une méthode d'analyse de la composition isotopique du CO par spectrométrie de masse en flux continu
- Développer une méthode d'extraction du gaz occlus dans la glace
- Analyser l'évolution de la composition isotopique des trois gaz cités ci-dessus, CH₄, N₂O et CO sur les 200 cents dernières années à partir de l'air piégé dans le névé et la glace polaires.

A travers l'analyse de l'air extrait du névé et de la glace polaires, notre étude s'inscrit dans le cadre de la reconstruction de l'évolution de la composition isotopique du méthane, du protoxyde d'azote et du monoxyde de carbone, depuis le début de l'ère industrielle.

Le premier chapitre fera état des connaissances sur l'effet de serre ainsi que sur les gaz étudiés. Leur intérêt et leur comportement seront également décrits.

Dans un deuxième chapitre, une fois la composition isotopique des gaz déterminée, il s'agit de lier le signal isotopique mesuré dans les matrices utilisées, le névé et la glace, au signal atmosphérique qui en est responsable. Les modifications de la composition isotopique des gaz, introduites par leur séjour dans le névé seront prises en compte à travers l'utilisation d'un modèle de transport diffusif ; la reconstruction chronologique du signal sera également réalisée par l'intermédiaire de ce modèle.

Les systèmes expérimentaux permettant d'analyser chacun des trois gaz et de mesurer leur composition isotopique seront détaillés dans le troisième chapitre.

Enfin, la description et l'exploitation des résultats déduits de notre étude feront l'objet d'un quatrième chapitre.

CHAPITRE I Contexte de l'étude

I-1 L'effet de serre

I-1-1 Le système radiatif

La principale source d'énergie pour le système Terre est le Soleil. Selon les lois de Planck, de Steffan-Boltzmann et de Wien, plus le corps émetteur est chaud, plus il émet de photons, plus il est énergétique, et plus son pic d'émission se situe aux courtes longueurs d'onde.

Loi de Planck	$E = \frac{hc}{\lambda}$	(I-1)
---------------	--------------------------	-------

Loi de Steffan-Boltzmann	$E = S \times \varepsilon \sigma T^4$	pour un corps non noir	(I-2)
--------------------------	---------------------------------------	------------------------	-------

Loi de Wien	$\lambda_{\max} = \frac{\eta}{T}$	(I-3)
-------------	-----------------------------------	-------

Avec, E , énergie (W)

h , constante de Planck (6.6262×10^{-34} W)

c , vitesse de la lumière (3×10^8 m.s⁻¹)

λ , longueur d'onde (m)

ε , émissivité (sans dimension, entre 0 et 1)

σ , constante de Steffan-Boltzmann (5.67×10^{-8} W.m⁻².K⁻⁴)

T , température (K)

S , surface émittrice (m²)

η , constante de Wien (2897×10^{-6} m.K)

Le Soleil, dont la température de surface est supérieure à 5000°C émet dans les faibles longueurs d'onde, autour de 0.5 μm . Avant d'atteindre la surface de la Terre, ces radiations traversent une atmosphère constituée d'une enveloppe gazeuse. Les interactions des radiations solaires avec les gaz atmosphériques ainsi qu'avec la surface terrestre sont le début de nombreux transferts d'énergie, conduisant finalement au climat.

Une partie des radiations non absorbée durant son passage dans l'atmosphère atteint la surface terrestre. En retour, la Terre, comme tout corps dont la température est supérieure au zéro absolu, émet des radiations à l'atmosphère. La Terre étant plus froide que le Soleil, la plupart de ses radiations se produisent à de plus longues longueurs d'onde, dans les infra-rouges (3 à 30 μm). Les rayonnements infra-rouges sont, à leur tour, absorbés par les molécules atmosphériques. Ces molécules atmosphériques, dont la température est inférieure à celle de la surface terrestre, émettent des radiations, moins énergétiques que celles absorbées et dans les grandes longueurs d'onde. Elles piègent ainsi de l'énergie, réchauffant alors l'atmosphère. Ce phénomène est connu sous le nom d'**effet de serre**.

Les radiations reçues à la surface de la Terre (« entrantes » de l'espace à la Terre) peuvent être absorbées par des petites molécules et atomes (O_2 , O_3), aux courtes longueurs d'onde (0.3 μm). Les radiations émises par la surface terrestre (« sortantes » de la Terre à l'espace), aux plus grandes longueurs d'onde, sont absorbées efficacement par des molécules de taille plus importante et moins symétriques, telles que la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2). Ces gaz sont suffisamment abondants pour réduire significativement la transmission des radiations en direction de l'espace, en particulier entre 3 et 30 μm , où les principales radiations terrestres se produisent. Ces dernières peuvent poursuivre leur chemin en direction de l'espace si elles sont émises dans la fenêtre spectrale où H_2O et CO_2 absorbent de façon inefficace. La zone la plus cruciale, incluant la plupart des photons émis par la Terre, se situe entre 8 et 12 μm . Cependant, n'importe quel gaz atmosphérique dont la zone d'absorption se situe entre 8 et 12 μm , est capable de retenir ces photons, ajoutant alors leur énergie à l'atmosphère sous forme de chaleur. C'est le cas du méthane (CH_4), du protoxyde d'azote (N_2O), ou encore des ChloroFluoroCarbures (CFCs). Ces gaz, tout comme H_2O et CO_2 , sont appelés **gaz à effet de serre**.

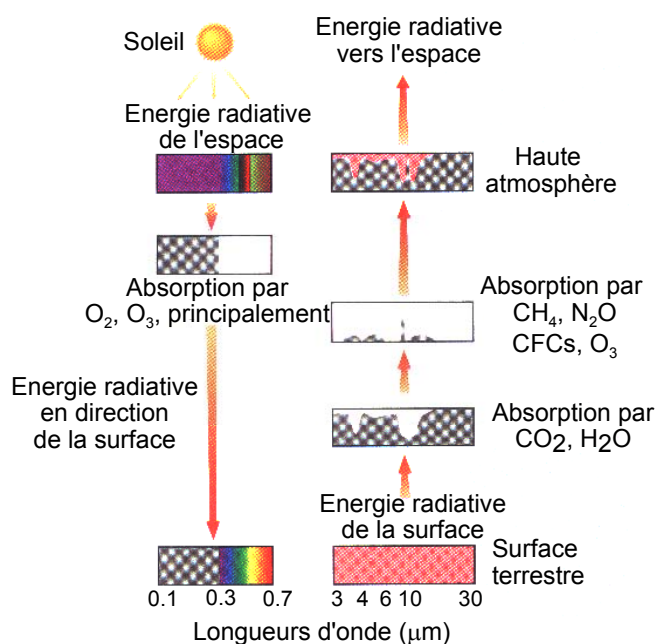


Figure I-1 : Energie radiative reçue et émise par la Terre. Source : [Graedel and Crutzen, 1997]

Cet effet de serre se produisant entre l'atmosphère et la surface terrestre, réchauffe cette dernière de 33°C . En effet, si la Terre réagissait comme un corps noir et émettait toute l'énergie qu'elle absorbe, la température à sa surface serait de -18°C , et non pas de $+15^\circ\text{C}$, comme elle l'est actuellement. L'effet de serre est donc indispensable à la vie. Néanmoins, le bilan des radiations doit être à l'équilibre : les radiations émises (« sortantes ») sont égales aux radiations reçues (« entrantes »). La planète atteint cet équilibre en ajustant sa propre température à travers les processus décrits précédemment. La stabilité du climat dépend donc de la stabilité du flux d'énergie solaire mais également de la stabilité des processus d'absorption et d'émission d'énergie dans l'atmosphère et à la surface terrestre. Ainsi, tout changement excessif dans l'effet de serre (renforcement par exemple) peut déstabiliser le climat.

C'est pourquoi l'étude de ces derniers processus et en particulier des gaz à effet de serre se révèle être d'une grande importance pour comprendre l'évolution climatique.



Figure I-2 : Equilibre annuel moyen de l'énergie pour le système Terre-atmosphère

I-1-2 Gaz et chimie atmosphériques

L'atmosphère terrestre est constituée à plus de 99.9% par volume d'azote moléculaire, d'oxygène et d'argon. Les concentrations de ces constituants majeurs sont déterminées par des processus géologiques et biologiques qui se produisent sur des échelles de temps de centaines de millions d'années et l'activité humaine n'affecte pas leurs concentrations de façon significative. Cependant, cette activité peut accroître les concentrations et émissions de gaz moins abondants et aux temps de vie plus courts, mais dont l'action sur l'atmosphère est cruciale. Ces gaz peuvent être différenciés selon trois catégories :

- Les gaz à effet de serre, purement « climatiques », comme le CO_2 .
- Les gaz à effet de serre, à la fois « climatiques » et « chimiques », comme le CH_4 , le N_2O , ou les CFCs.
- Les gaz purement « chimiques », comme le monoxyde carbone (CO), ou les oxydes nitriques ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$).

Les gaz purement climatiques agissent de façon **directe** sur le climat mais n'interviennent pas dans la chimie atmosphérique, tandis que les gaz purement chimiques, en

intervenant sur la chimie atmosphérique, peuvent agir de façon **indirecte** sur le climat. En effet, que ce soit dans la troposphère (0 à 10 km) ou dans la stratosphère (10 à 50 km), ces gaz réagissent avec les radicaux hydroxyles (OH). Bien qu'il soit un constituant ultra-minoritaire de l'atmosphère (10^{13} fois moins abondant que l'oxygène), OH est responsable de la première étape de destruction de la plupart de ces gaz, d'où son nom de « détergent de l'atmosphère ». Son abondance troposphérique détermine alors la capacité oxydante de l'atmosphère, et par conséquent la capacité de l'atmosphère à réguler la quantité de certains gaz traces atmosphériques.

Comme décrit précédemment, tout changement excessif dans les concentrations des gaz à effet de serre et gaz réactifs peut déstabiliser le climat. Or, la plupart de ces constituants sont émis dans l'atmosphère par des processus naturels (à l'exception des CFCs) et, de façon croissante, par les activités anthropiques, sauf les CFCs dont les émissions sont fortement réduites depuis 1990 AD (protocole de Montréal). Comme indiqué dans la figure I-3, la perturbation majeure est introduite par le dioxyde de carbone.

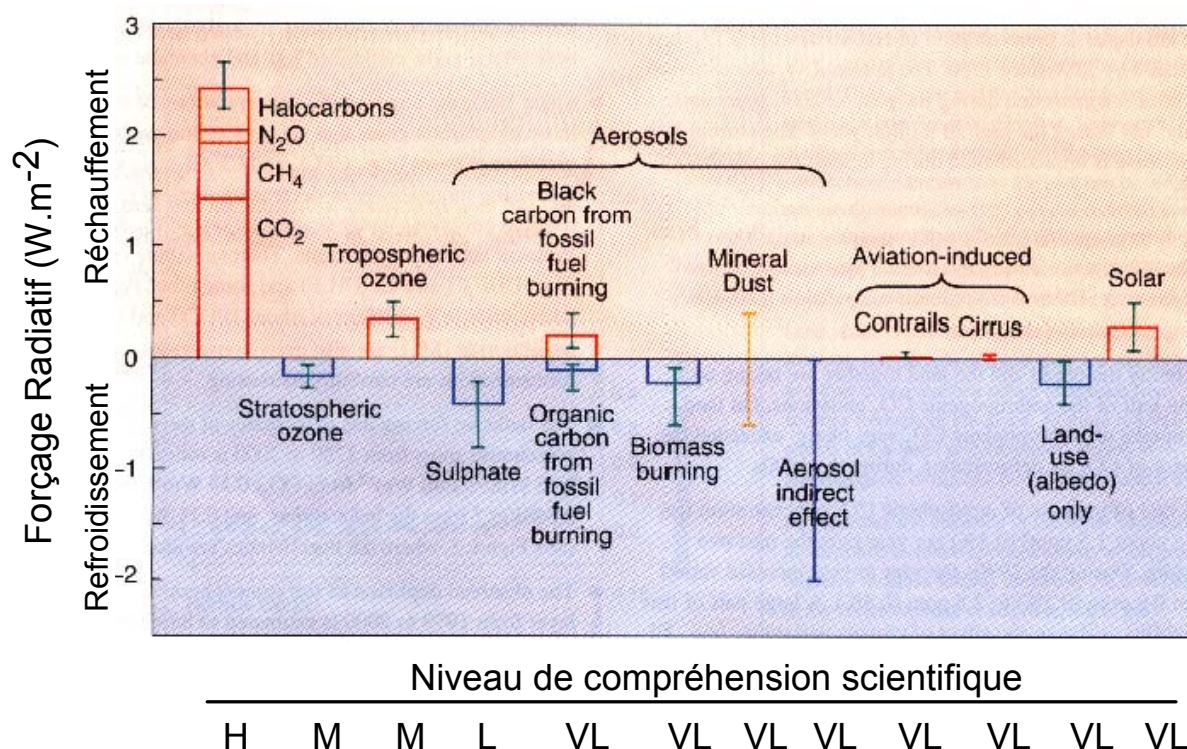


Figure I-3 : Forçages radiatifs globaux moyens dus à divers agents actifs de 1750 AD à nos jours, et niveaux de connaissance associés (H : Haut ; M : Moyen, L : Faible ; VL : Très Faible). Source : [IPCC, 2001].

Des générations d'humains ont changé leur environnement, à travers la déforestation, les feux de biomasse, les activités industrielles et autres changements dans l'utilisation des sols. La figure I-4 montre une augmentation abrupte des teneurs en gaz du CO_2 , CH_4 et N_2O depuis 1750 [IPCC, 2001].

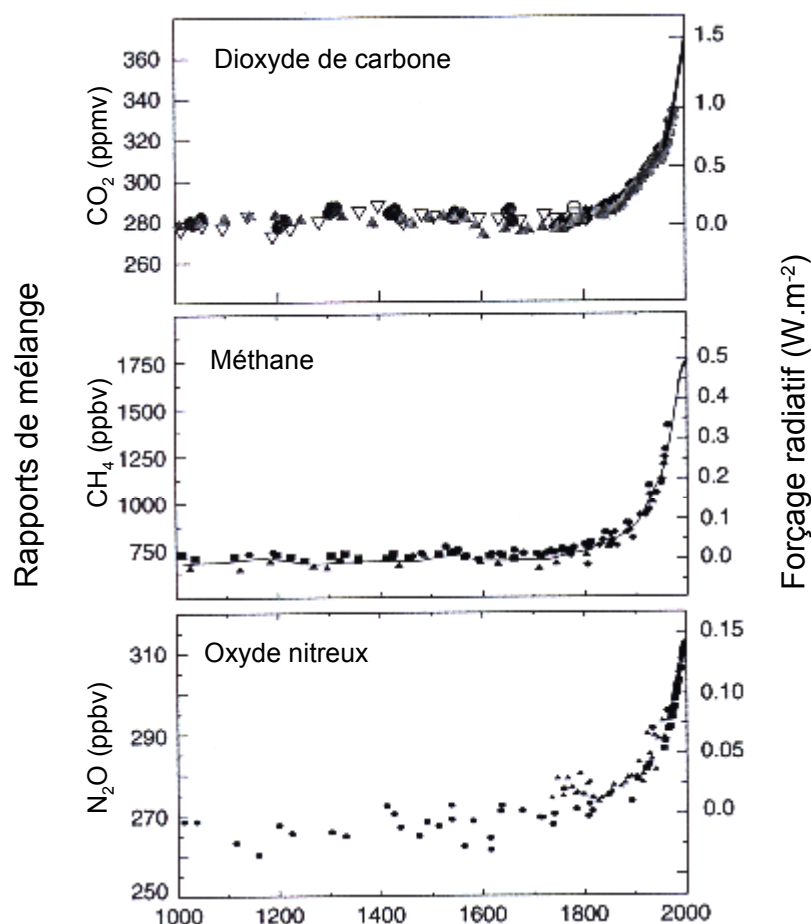


Figure I-4 : Teneur de l'atmosphère en CO_2 , CH_4 et N_2O de 1000 AD à 2000 AD d'après des mesures directes dans l'atmosphère et des analyses de glace polaire. Source : [IPCC, 2001]

Cette augmentation peut-elle déstabiliser le climat ? Dans quelles proportions est-elle due à l'Homme ? Quelle a été l'évolution des sources et des puits de ces différents gaz ?

Nous tenterons de répondre à ces questions, en nous intéressant plus particulièrement à trois gaz : le méthane, le protoxyde d'azote, tous deux gaz à effet de serre, et le monoxyde de carbone.

I-2 Le Méthane

Nous avons expliqué, dans le paragraphe précédent que, suivant leur bande d'absorption, les différents gaz à effet de serre, indépendamment de leur concentration, n'ont pas les mêmes propriétés radiatives. Afin de quantifier ces différences et de pouvoir comparer ces gaz entre eux, un « pouvoir » radiatif a été défini : le Potentiel Global de Réchauffement (Global Warming Potential, GWP). Il rend compte de l'effet radiatif, intégré sur une période de temps donnée, de l'émission dans l'atmosphère de 1 kg de gaz actif, relativement à un autre gaz. Le gaz de référence utilisé est le CO₂.

Ainsi, bien que le CH₄ soit environ 200 fois moins concentré que le CO₂, son potentiel global de réchauffement direct (seules sont prises en compte ses propriétés radiatives) par kg et sur 100 ans, est approximativement 20 fois plus élevé que ce-dernier [IPCC, 2001].

Le CH₄ intervient, en outre, dans la chimie atmosphérique en affectant les niveaux d'ozone, de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone et des radicaux hydroxyles OH.

Il a donc une action à la fois directe et indirecte sur le climat.

I-2-1 Chimie atmosphérique

I-2-1-1 Troposphère

L'ensemble des réactions impliquant le méthane, dans la troposphère, est récapitulé dans la figure I-5.

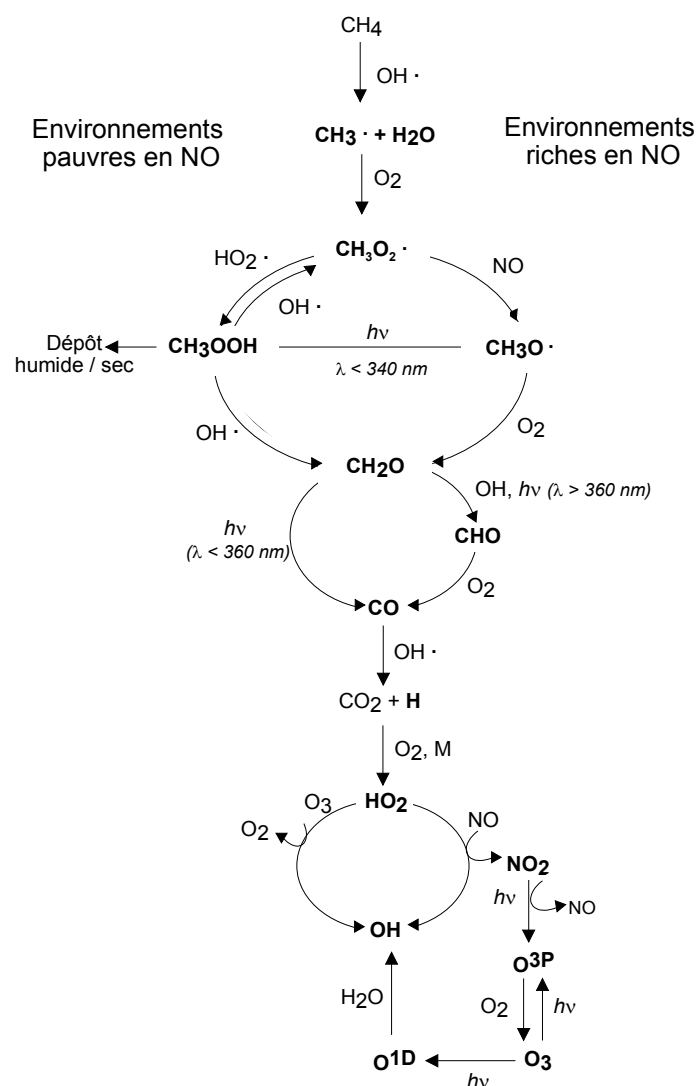


Figure I-5 : Schéma de la chaîne de réactions d'oxydation du méthane et du monoxyde de carbone dans la troposphère. Source : [Seinfeld and Pandis, 1998], [Crutzen, 1994]

L'oxydation du CH_4 par les radicaux OH est le point de départ d'une longue chaîne de réactions. Outre la production d' H_2O , cette oxydation conduit à la formation de formaldéhyde (CH_2O), lui-même oxydé en CO . La réaction de CO avec OH conduit à la formation de CO_2 , puis du radical hydroperoxyde HO_2 . La présence ou l'absence de NO va conditionner les réactions suivantes.

Dans les environnements pauvres en NO , HO_2 consomme une molécule d' O_3 pour former une molécule de OH . Dans les environnements riches en NO , HO_2 réagit avec NO pour former NO_2 , qui est ensuite photolysé en O_3 , préservant alors cette molécule. Toutefois, O_3 peut être à son tour photolysé pour former OH , en présence d' H_2O .

Ainsi, l'oxydation du CH_4 par les radicaux OH, dans la troposphère peut conduire à la formation, la destruction ou l'absence d'effet sur l'ozone, suivant les environnements dans lesquels elle se produit. En outre, il est à noter le lien étroit entre la chimie du CH_4 et celle du CO, puisque ce-dernier résulte en partie de l'oxydation du premier.

I-2-1-2 Stratosphère

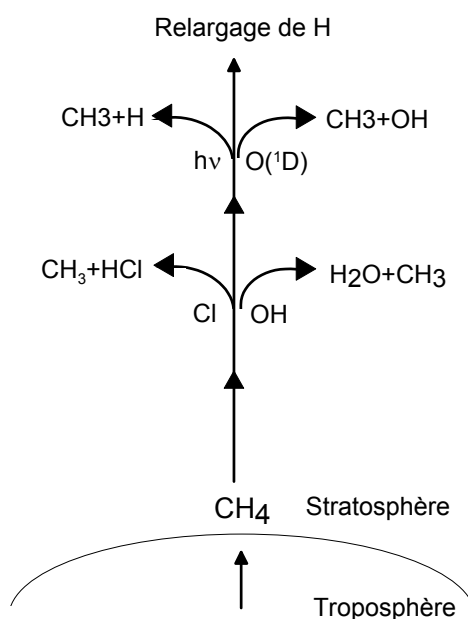
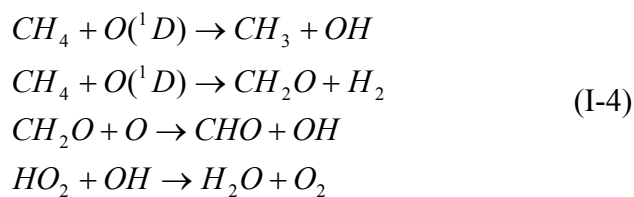


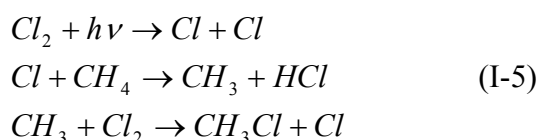
Figure I-6 : Schéma de la chaîne d'oxydation du méthane dans la stratosphère

De même que dans la troposphère, l'oxydation du méthane par les radicaux OH conduit à la formation d'une molécule d'eau. Avec l'altitude croissante, il faut y ajouter la réaction avec l'atome d'oxygène excité $\text{O}(^1\text{D})$, produit à partir de la photolyse de l'ozone, qui devient prédominante dans la haute stratosphère :



Une fois encore, la consommation d'une molécule de CH₄ conduit à la formation d'une molécule d'H₂O.

Enfin, toujours dans la stratosphère, le chlore (Cl) intervient dans la chimie du méthane, selon la réaction :



Cette dernière réaction est très importante pour la chimie stratosphérique, puisqu'elle permet de séquestrer les atomes de Cl, détruisant l'ozone, sous forme de molécules de HCl, chimiquement stables et non réactives vis à vis de l'ozone. Les atomes de Cl peuvent ensuite être relargués de la molécule de HCl, par la réaction de ce dernier composé avec OH [Cicerone and Oremland, 1988].

Une fraction des atomes d'hydrogène relargués lors de l'oxydation du CH₄ et lors de la décomposition photochimique de H₂O dans la stratosphère, s'échappe ensuite en direction de l'espace.

Toutes ces réactions auxquelles participe le méthane impliquent des changements et évolutions complexes dans sa concentration mais également dans sa composition isotopique. Nous reviendrons sur ce dernier point dans le paragraphe I-2-4. Le bilan du méthane fait, quant à lui, l'objet du paragraphe suivant.

I-2-2 Bilan

Le réservoir atmosphérique total de CH₄ est estimé à 4850 Tg, avec une précision de l'ordre de 5%, due au grand nombre de mesures réalisées depuis près de 25 ans et à la faible variabilité subsistant au sein de la troposphère. Aujourd'hui, la teneur troposphérique est évaluée à environ 1750 ppbv (partie par billion en volume, 10⁻⁹, [Etheridge et al., 1998]). Bien que le temps de résidence du CH₄ dans l'atmosphère soit suffisamment long pour lui

assurer une répartition homogène autour du globe (environ 9 ans, [Dentener *et al.*, 2003]), une différence de 5% subsiste au profit de l'hémisphère nord.

Une variabilité saisonnière a été observée dans les deux hémisphères. Dans l'hémisphère sud, l'amplitude de cette variation est d'environ 25 ppbv. Des moyennes aux hautes latitudes, le maximum de concentration se produit entre septembre et octobre, tandis que le minimum de concentration a lieu entre février et mars ([Lowe *et al.*, 1997], [Brunke *et al.*, 1990]; [Fraser *et al.*, 1986]; [Fung *et al.*, 1991]). Dans l'hémisphère nord, l'amplitude de la variation saisonnière est d'environ 20 ppbv. Si le minimum de concentration se produit principalement en juillet (entre juillet et septembre) quelque soit la latitude, le cas du pic de concentration est plus complexe. En effet, aux hautes latitudes (supérieures à 60°N), le maximum de concentration a lieu entre janvier et mars, alors qu'aux moyennes et basses latitudes (entre 60 et 0°N), il peut se produire entre octobre et avril ([Rasmussen and Khalil, 1981] ; [Fung *et al.*, 1991]).

Le gradient vertical dans la troposphère est négligeable mais la teneur en CH₄ dans la stratosphère diminue rapidement avec l'altitude. En effet, dans la troposphère, les sources et les puits du méthane coexistent, tandis que l'unique source de CH₄ dans la stratosphère provient de la troposphère ; ainsi, plus l'altitude augmente, plus la source de méthane s'éloigne et donc diminue, laissant alors place uniquement aux puits.

I-2-2-1 Sources

Les sources principales de CH₄ sont listées dans le tableau *I-1*. Bien que les principales sources aient été identifiées, leur diversité ainsi que la difficulté à évaluer les taux d'émission globaux freinent la détermination précise de leurs magnitudes. Cependant, trois grands types de sources peuvent être identifiés :

- Les sources anaérobies qui produisent du CH₄ en l'absence d'oxygène (70%). Elles font appel à des processus bactériens, d'une part liés à la dégradation de matière organique, d'autre part faisant intervenir la réduction du CO₂ ou la fermentation de l'acétate que ce soit dans les marais, les rizières, les décharges ou dans l'estomac des ruminants.

- Les sources liées à la production d'énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel (20%). Les émissions proviennent des pertes pouvant intervenir lors de l'exploitation, du transport et de la transformation de ces matières.
- Les sources liées à la combustion incomplète de biomasse et de matières organiques fossiles (10%).

Bien que l'incertitude sur l'estimation de l'importance de chaque source demeure importante (jusqu'à 75% - [Crutzen, 1995]), les auteurs s'accordent à attribuer aux sources anthropiques entre 60% et 70% des émissions totales de CH₄ ([Lelieveld et al., 1998]; [Quay et al., 1999]; [Bräunlich, 2000] ; [Lassey et al., 2000]). Cependant, il demeure difficile de distinguer les parts anthropique et naturelle de certaines sources comme les émissions liées aux feux de biomasse ou aux animaux ([Cicerone and Oremland, 1988]).

I-2-2-2 Puits

Le radical OH constitue le puits le plus important pour le méthane atmosphérique (85%). L'oxydation par les bactéries méthanotrophes contenues dans le sol représente environ 5% des puits totaux [Houghton et al., 1995].

Une partie du méthane atmosphérique, qui n'est pas détruit dans la troposphère par réaction avec OH ou par oxydation microbienne, s'échappe dans la stratosphère (5 à 10%). Dans cette couche, le puits prédominant est OH, avec une contribution moindre des réactions avec les atomes d'oxygène excité (O(¹D)) et de chlore (Cl) [Crutzen and Schmailzl, 1983]. Les contributions relatives de O(¹D) et Cl augmentent avec l'altitude, ce qui est dû au manque du précurseur de OH, à savoir l'eau [Bergamaschi et al., 1996] ; [Lelieveld et al., 1998].

Les différentes réactions d'oxydation du méthane sont décrites dans les paragraphes *I-2-1-1* et *I-2-1-2*.

Références	Fung et al. 1991	Hein et al. 1997	Lelieveld et al. 1998	Houweling et al. 1999	Mosier et al. 1998	Olivier et al. 1999	Cao et al. 1998	IPCC 2001
Année de base	1980s	1989	1992	1995	1994	1990		1998
Source naturelles								
Zones humides	115	232	225 ^b	145			92	
Termites	20		20	20				
Océan	10		15	15				
Hydrates	5		10					
Sources anthropiques								
Energie fossile	75	103	110	89		109		
Décharges	40	40	40	48		36		
Ruminants	80	90 ^a	115	93	80	93 ^a		
Traitements des déchets		^a	25		14	^a		
Culture du riz	100	69	^b		25-54	60	53	
Feux de biomasse	55	41	40	40	34	23		
Autres				28	15			
Total sources	500	575	600	535^c				598
Déséquilibre (tendance)	+40	+34	+20	+17 ^c				+22
Puits								
Sols	10	28	30	30	44			30
OH troposphériques	450	469	510	451 ^c				506
Pertes stratosphériques		44	40	37 ^c				40
Total puits	460	541	580	518^c				576

Tableau I-1 : Estimations du bilan global du CH₄ en Tg(CH₄)/an d'après différentes sources^a Traitement des déchets inclus dans « ruminants »^b Culture du riz incluse dans « zones humides »^c Estimation globale après utilisation d'un modèle inverse

I-2-3 Evolution

I-2-3-1 Sources

Le rapport de mélange du méthane s'est maintenu à un niveau approximativement stable, autour de 700 ppbv, de 1000 AD à 1750 AD. Des variations d'environ 70 ppbv ont cependant été observées pendant la période pré-industrielle. En effet, un maximum dans le rapport de mélange est atteint autour de 1150 AD, suivi d'une diminution de ce rapport entre 1250 AD et 1500 AD. Autour de 1500 AD, il augmente à nouveau pour rester relativement constant jusqu'en 1750 AD [Blunier *et al.*, 1993]. C'est entre 1750 AD et 1800 AD que le rapport de mélange du CH₄ a ensuite progressivement augmenté jusqu'à atteindre le niveau d'aujourd'hui d'environ 1750 ppbv.

Cet accroissement important semble être de prime abord, dû à l'augmentation des sources anthropiques (industrie et agriculture), corrélées à l'augmentation de la population mondiale ([*Rasmussen and Khalil*, 1984] ; [*Khalil and Rasmussen*, 1985a] ; [*Ehhalt*, 1988] ; [*Blunier et al.*, 1993]). En effet, depuis le début de la période pré-industrielle, si les zones humides semblent avoir diminué d'environ 15% [*Chappellaz et al.*, 1993(a)] l'ensemble des sources naturelles du CH₄ est considéré constant. Ce postulat s'appuie notamment sur la faible progression de la teneur en CH₄ durant les 1000 années précédant la révolution industrielle, d'après l'analyse d'air piégé dans les glaces du Groenland [*Blunier et al.*, 1995] et d'Antarctique [*Etheridge et al.*, 1998].

I-2-3-2 Puits

Si l'évolution qualitative des sources reste relativement bien documentée, très peu d'indices sont en revanche disponibles quant à l'évolution temporelle des puits de CH₄. D'autre part, les résultats et interprétations des différentes études réalisées demeurent très différents et ambigus, soulignant ainsi la difficulté d'évaluation des puits. Plusieurs auteurs concluent à une diminution de la capacité oxydante de l'atmosphère depuis le début de l'ère pré-industrielle. [*Crutzen and Zimmermann*, 1991] déduisent une diminution de la teneur globale en radicaux OH de l'ordre de 20%. Cependant, ils distinguent les régions situées au sud de 20°N accusant une baisse de ces radicaux, des régions situées au nord de cette latitude où les émissions plus fortes de NO_x et O₃ troposphériques dues aux activités anthropiques seraient la cause d'une augmentation des radicaux OH. Les mêmes conclusions sont reprises par [*Thompson*, 1992] dans une étude récapitulative sur l'évolution de la capacité oxydante de l'atmosphère. [*Bernsten et al.*, 1997] distinguent également les deux hémisphères mais concluent à une augmentation globale de 6% de 1850 AD à 1990 AD, tout comme [*Martinerie et al.*, 1995a]. [*Marik*, 1998] et [*Bräunlich et al.*, 2001] ont envisagé l'hypothèse d'une réduction de la capacité oxydante de l'atmosphère, de près de 20%, depuis 1885 AD, tandis que [*Wang and Jacob*, 1998] situe cette réduction autour de 9%. Finalement, [*Lelieveld et al.*, 2002] déduisent un niveau global de OH constant durant le dernier siècle, ne contredisant en rien l'éventualité de changements au niveau régional.

Sur une période plus récente, la concentration moyenne globale des radicaux OH troposphériques peut être déduite de celle du méthyle chloroforme (MCF, CH₃CCl₃). En effet, d'une part, le taux d'émission de ce composé, purement anthropique, peut être connu avec

précision, d'autre part les radicaux OH représentent, de loin, son puits principal. Ainsi, [Krol *et al.*, 1998] dérivent des observations réalisées sur le méthyle chloroforme une tendance positive de OH, de $0.46 \pm 0.6\%$ par an, de 1978 à 1993. [Prinn *and al*, 2001] déduisent une tendance de $-0.64 \pm 0.60\%$ par an sur la période 1978-2000 ; ils distinguent la période 1978-1988 durant laquelle les radicaux OH auraient augmenté, de la période 1989-2000 qui aurait vu ces radicaux diminuer. [Krol *and Lelieveld*, 2003] observent le même schéma d'évolution (augmentation puis diminution) mais avec une tendance globale proche de zéro. Cependant, ils soulignent les problèmes impliqués par l'utilisation des MCF. En effet, il semble que les incertitudes sur les émissions des MCF, ainsi que sur les modèles de transport impliquent des erreurs sur l'estimation de la variabilité des OH, en particulier à court terme. Enfin, [Dentener *et al.*, 2003] suggèrent une augmentation des radicaux OH de $0.24 \pm 0.06\%$ par an pour la période 1979-1993 AD. Pour cela, ils utilisent l'évolution du temps de vie du méthane comme mesure des changements des OH, en faisant appel à un modèle simulant les émissions de l'hydrocarbure ; le temps de vie du méthane (paramètre du modèle) correspondant à la concordance entre les émissions simulées et les émissions observées, permet de déduire la concentration des radicaux OH.

Face à la difficulté d'établir de façon fiable un bilan évolutif sur le méthane, la nécessité d'utiliser des outils complémentaires dans le but de mieux contraindre l'évolution de ce gaz est apparue primordiale.

I-2-4 Les isotopes

I-2-4-1 Présentation

Les études sur les isotopes stables (même numéro atomique mais nombre de masse différent) en sciences de la Terre exploitent les différences subtiles entre les vitesses de réaction et constantes à l'équilibre, d'espèces chimiques qui ne diffèrent que par leur composition isotopique. Si le processus mis en jeu peut s'écrire à l'équilibre et si la constante à l'équilibre est affectée, l'effet est dit « thermodynamique » ou « à l'équilibre ». Si, le processus est incomplet ou unidirectionnel et si la constante de vitesse de réaction change lors de la substitution isotopique, l'effet est dit « cinétique ». De nombreux constituants de

l'atmosphère terrestre, des océans, des sols, des calottes polaires, ou de la croûte terrestre, montrent des variations de leur composition isotopique dues à ces effets : on parle alors de **fractionnement isotopique**.

Les différences des propriétés physico-chimiques de composés isotopiques sont principalement dues à la différence de masse de leur noyau. Ainsi, les niveaux d'énergie vibrationnelle changent ; ceci entraîne, pour les isotopes plus lourds, une vitesse moyenne, des fréquences de collision et des points d'énergie zéro, plus faibles. En d'autres termes, les liaisons formées par les isotopes légers sont plus faibles que les liaisons impliquant les isotopes lourds [Hoefs, 1987]. De tels changements au niveau moléculaire apparaissent au niveau macroscopique dans de nombreux processus :

- réactions d'échange isotopique
- photolyse
- diffusion
- séparation gravitationnelle
- changements de phase, comme l'évaporation, la condensation, etc...
- chromatographie

Ainsi, les espèces chimiques vont enregistrer chaque processus qu'elles subissent, de leur production à leur consommation, à travers leur composition isotopique. Cette composition isotopique représente alors l'empreinte, la signature d'un composé.

Remarque sur la nomenclature :

- *Isotope* : représente un élément (^{13}C , ^{12}C , D, ...)
- *Isotopologues* : désigne deux molécules identiques dont la composition isotopique est différente ($^{13}\text{CH}_4$ et CH_3D , $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ et $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$)
- *Isotopomères* : désigne deux molécules identiques de même composition isotopique mais dont l'arrangement des isotopes dans la molécule est différent ($^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ et $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$)

I-2-4-2 Constante cinétique isotopique

La constante cinétique isotopique, connue sous l'abréviation KIE (Kinetic Isotope Effect), exprime le rapport des vitesses de réactions de deux variétés isotopiques d'une même espèce chimique [Urey, 1947])

Ainsi pour une réaction $A + B \Rightarrow C$, nous avons :

$$KIE_B^H = \frac{k_{L_A}}{k_{H_A}} \quad (I-6)$$

Avec k , vitesse de réaction de $A + B \Rightarrow C$

L_A et H_A , variétés isotopiques légère et lourde de A respectivement

Chaque processus physico-chimique possède un KIE propre, qui peut être assimilé à une véritable signature isotopique. Plus ce KIE est supérieur à 1, plus la réaction favorise la destruction de l'isotopologue léger de l'espèce réactive, impliquant un enrichissement du réservoir en isotopologue lourd.

La mesure du KIE peut être obtenue soit en laboratoire, dans des chambres de simulation, soit par calcul théorique.

En résumé, pour un composé atmosphérique, la composition isotopique moyenne de ses sources doit être égale à la composition isotopique du composé dans l'atmosphère, après correction du fractionnement dû à ses puits (KIE) [Stevens and Rust, 1982] ; [Cantrell et al., 1990a].

I-2-4-3 Isotopie du méthane

C'est dans les années 80 que l'utilisation des isotopes stables dans la différenciation des sources du méthane atmosphérique a été proposée ([Schoell, 1980] ; [Stevens and Rust, 1982]).

Il existe trois isotopes majoritaires du carbone : ^{12}C , ^{13}C (isotopes stables) et ^{14}C (isotope radioactif). De même, il existe trois isotopes majoritaires pour l'hydrogène : ^1H , ^2H (connu sous le nom de deutérium D) qui sont stables et ^3H (tritium) qui est radioactif. Ainsi, il peut y avoir plusieurs combinaisons des différents isotopes pour la molécule de méthane ; les

plus étudiées sont $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, dont l'abondance respective est environ 98.8%, 1.1% et 0.06%.

Les variations isotopiques étant en général faibles, les déviations relatives par rapport à un standard international (valeur arbitraire 0‰) sont reportées suivant la notation delta (δ). Cette déviation est exprimée en pour mille (‰).

$$\delta^b X = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ (‰)} \quad (\text{I-7})$$

avec, $R = {}^b X / {}^a X$

${}^a X$ et ${}^b X$, variétés isotopiques respectivement majoritaire et minoritaire de X

Ainsi pour $\delta^{13}\text{C}$, le rapport R est égal à $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Pour le carbone, le standard international généralement utilisé est V-PDB (Vienne-Pee Dee Belemnite) avec un rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ égal à 0.0112372 [Gonfiantini, 1978]. Le Belemnite est un mollusque fossile provenant de la rivière Pee Dee en Caroline du Sud, dont le rostre en calcite est utilisé pour la mesure de son $\delta^{13}\text{C}$. Le matériau originel étant épuisé depuis plusieurs décennies, une échelle hypothétique (Vienna PDB), supposée être identique au PDB initial, est utilisée.

Pour δD , le rapport R est égal à D/H. Le SMOW (Standard Mean Ocean Water) est utilisé comme référence avec un rapport D/H de 0.00015576 [Gonfiantini, 1978].

✓ Signature isotopique des sources

Chaque source du méthane est caractérisée par une signature isotopique qui lui est propre. Les signatures isotopiques des trois grands types de processus de formation du CH_4 décrits plus haut forment trois groupes distincts :

- Les sources d'origine bactériennes produisent du CH_4 plus appauvri en isotopes lourds (^{13}C et D) que les autres sources. Les bactéries méthanogènes concentrent préférentiellement l'isotope léger ([Krzycki *et al.*, 1987] ; [Oremland, 1988]), ce qui implique un enrichissement en ^{12}C du méthane ainsi produit. Cependant, les signatures isotopiques de ces sources diffèrent selon le matériau organique dégradé (marécages,

rizières ou décharges), son degré de transformation et la température ambiante ([Quay et al., 1991] ; [Whiticar, 1993]).

- Les sources non bactériennes liées à la production d'énergie fossile émettent à l'atmosphère un CH₄ moins appauvri en isotopes lourds par rapport aux autres sources.
- Les sources non bactériennes liées à la combustion incomplète de biomasse produisent un CH₄ encore moins appauvri que les sources précédentes. La signature des plantes en C₃ est plus légère que celle des plantes en C₄ [Bender, 1971].

La figure I-7 ci-dessous représente la double signature isotopique du CH₄ produits par ces différentes sources.

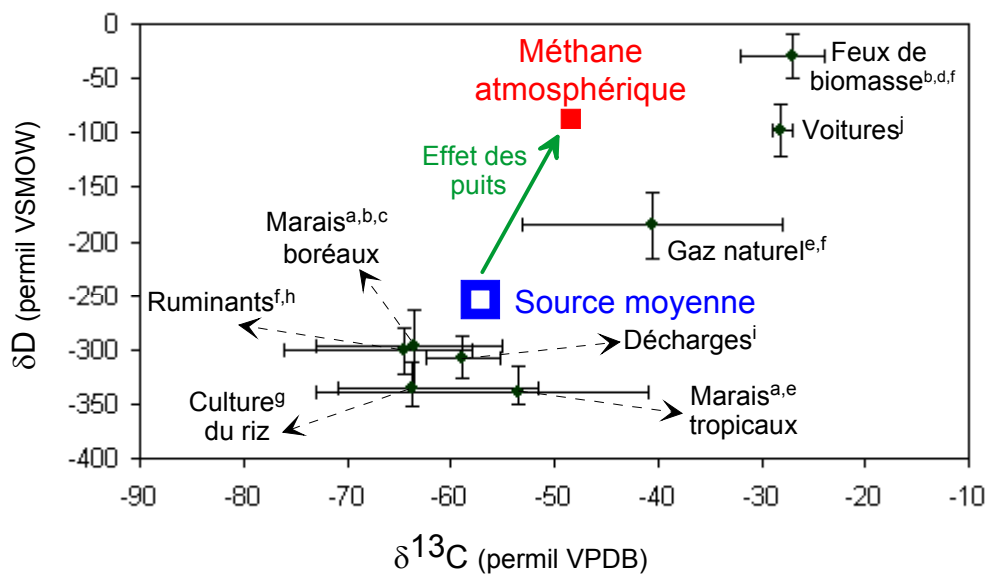


Figure I-7 : Double signature isotopique des diverses sources du méthane déterminées expérimentalement, d'après une compilation de données par [Marik, 1998].

a[Quay et al., 1988]

b, [Wahlen et al., 1989]

c, [Kuhlmann et al., 1998]

d, [Stevens and Engelkemeir, 1988]

e, [Wassman et al., 1992]

f, [Levin et al., 1993]

g, [Bergamaschi, 1997]

h, [Rust, 1981]

i, [Bergamaschi and Harris, 1995]

j, [Wahlen, 1993]

✓ KIE des puits

Lorsque le méthane entre dans l'atmosphère, il transporte donc avec lui la signature isotopique de sa source. L'oxydation du méthane par les radicaux OH, les atomes de Cl et O(¹D) ([*Saueressig et al.*, 1995; *Saueressig et al.*, 2001]) ainsi que par les sols [*King et al.*, 1989] laisse également son empreinte sur la composition isotopique du méthane atmosphérique. Elle est caractérisée par les constantes cinétiques isotopiques (KIE).

- Les KIEs liés à l'oxydation du CH₄ par les radicaux OH ont été évalués par de nombreux laboratoires, dans des chambres de simulation, utilisant différentes méthodes pour la production de OH. Suivant la méthode employée, photolyse de H₂O₂, photolyse de HNO₃ ou réaction de O(¹D) avec H₂O, les KIEs obtenus peuvent légèrement différer [*Saueressig et al.*, 2001] ; ces faibles différences sont pourtant significatives puisqu'elles entraînent des variations dans les valeurs du $\delta^{13}\text{CH}_4$ et $\delta\text{CH}_3\text{D}$ dans la troposphère. D'autre part, si les calculs théoriques prédisent une dépendance du KIE à la température [*Gupta et al.*, 1997], les simulations en laboratoire n'ont encore pas déterminé cette dépendance, à des températures clés pour la plupart des régions stratosphériques ([*Saueressig et al.*, 2001] ; [*Cantrell et al.*, 1990a]). De façon générale, le fractionnement isotopique associé à la réaction de OH avec ¹²CH₄ vs ¹³CH₄ est faible, de l'ordre de 5‰ ([*Rust and Stevens*, 1980] ; [*Davidson et al.*, 1987] ; [*Cantrell et al.*, 1990a]). En revanche, ce fractionnement est extrêmement important entre CH₄ et CH₃D, de l'ordre de 300‰ [*Saueressig et al.*, 2001].
- Les KIEs associés à l'oxydation du CH₄ par les atomes de Cl, dans la stratosphère, ont été obtenus en laboratoire ([*Saueressig et al.*, 1995; *Saueressig et al.*, 1996], [*Crowley et al.*, 1999] ; [*Tyler et al.*, 2000]) ainsi que par les calculs théoriques ([*Roberto-Neto et al.*, 1998] ; [*Gupta et al.*, 1997]). Il semble que la valeur de ce KIE soit relativement bien contrainte si l'on considère les faibles différences entre les diverses valeurs expérimentales obtenues. D'autre part, il apparaît que le KIE est dépendant de la température, et, contrairement à la réaction avec OH, l'oxydation par Cl entraîne un fort fractionnement sur le carbone, d'environ 60‰, ainsi que sur l'hydrogène, d'environ 540‰ [*Boone et al.*, 2001].

- Très peu d'études concernant la détermination des KIEs liés à l'oxydation du CH₄ par O(¹D) ont été réalisées jusqu'à présent ([Davidson *et al.*, 1987] ; [Saueressig *et al.*, 2001]). Il semble que le KIE soit indépendant de la température, et que le fractionnement dû à la réaction du CH₄ avec O(¹D) soit de l'ordre de 13‰, sur le carbone et de 60‰ sur l'hydrogène [Saueressig *et al.*, 2001].
- Le fractionnement isotopique lié à la destruction du méthane par les bactéries du sol est déterminé par le fractionnement dû à la diffusion. Ainsi, le fractionnement peut être déterminé à partir du rapport des constantes de diffusion. Ces constantes de diffusion sont proportionnelles aux masses du CH₄ et de l'air et les KIEs de ¹³C/¹²C et D/H peuvent être exprimés comme suit [Marik, 1998] :

$$KIE_{16/17} = \sqrt{\left(\frac{16 + M_{air}}{16 \times M_{air}} \times \frac{17 \times M_{air}}{17 + M_{air}} \right)} \quad (I-8)$$

Les valeurs ainsi obtenues sont en accord avec les valeurs déterminées expérimentalement ([Bergamaschi, 1993] ; [King *et al.*, 1989]), confirmant alors l'hypothèse selon laquelle l'oxydation dans les sols est limitée par la diffusion du méthane dans la matrice.

Les valeurs des KIEs impliqués dans l'oxydation du méthane sont récapitulées dans le tableau I-2 suivant.

Processus de destruction	Température (°K)	KIE	Références
KIE carbone			
OH	273-353	1.0054±0.0009	Cantrell et al., 1990
	296	1.0039±0.0004	Saueressig et al., 2001
Cl	223-297	1.043×exp(6.455/T)	Saueressig et al., 1995
	296	1.066±0.002	Crowley et al., 1999
	296-300	1.06*	Roberto-Neto et al., 1998
	273-349	1.035×exp(7.55±1.64/T)	Tyler et al., 2000
O(¹ D)	297±3	1.001	Davidson et al., 1987
	223-295	1.013	Saueressig et al., 2001
Bactéries du sol		1.017±0.003	Bergamaschi, 1993
		1.021±0.005	King et al., 1989
		1.0195*	Marik, 1998
KIE hydrogène			
OH	293-361	0.91×exp(75±118/T)	DeMore (1993)
	249-422	1.09×exp(49±22/T)	Gierczak et al., 1997
	296	1.294±0.018	Saueressig et al., 2001
Cl	223-296	1.278×exp(51.3±19.1/T)	Saueressig et al., 1996
	273-349	0.894×exp(145±42/T)	Tyler et al., 2000
	298	1.54±0.04	Boone et al., 2001
O(¹ D)	223-295	1.06	Saueressig et al., 2001
Bactéries du sol		1.020±0.001	Bergamaschi, 1993
		1.0195*	Marik, 1998

Tableau I-2 : Récapitulatif des coefficients de fractionnement des différents puits de méthane - les valeurs désignées par * ont été obtenues par la théorie. Les autres valeurs ont été obtenues en laboratoire.

I-2-5 Observations

Des programmes de surveillance tels que ceux de la NOAA/CMDL (National Oceanic and Atmospheric Administration / Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory –) et de la NIWA (National Institute of Water and Atmospheric Research - [Lowe *et al.*, 1997] ; [Lassey *et al.*, 2000]), mis en place dans les années 80 ont permis, dans un premier temps la détermination des teneurs en CH₄ de l'atmosphère, puis la détermination de sa composition isotopique. De nombreuses mesures complètent aujourd'hui ces réseaux ([Bergamaschi *et al.*, 2001] ; [Lowe *et al.*, 1999] ; [Mak *et al.*, 2000] ; [Quay *et al.*, 1999]).

Elles ont permis de mettre en évidence le cycle saisonnier auquel est soumis le méthane, tant au niveau de sa concentration atmosphérique comme décrit dans le paragraphe I-2-2 qu'au niveau de sa composition isotopique.

L'amplitude de ce cycle en $\delta^{13}\text{C}$ décroît lorsque l'on s'approche de l'équateur, d'environ 0.4‰ à 71°N à 0.1‰ à 20°N et 0.2‰ entre 25°S et 60°S. Cette amplitude saisonnière mesurée aux latitudes tropicales et sud peut être liée à la saisonnalité de la

concentration en radicaux OH troposphériques, alors que l'amplitude mesurée aux latitudes tempérées et polaires de l'hémisphère nord requiert des changements saisonniers du $\delta^{13}\text{C}$ des sources ou du transport atmosphérique. Le cycle en $\delta^{13}\text{C}$ est décalé de celui du rapport de mélange, avec un maximum se produisant 1 à 2 mois avant le minimum de concentration.

L'amplitude saisonnière en δD est plus difficile à observer étant donné les incertitudes encore relativement importantes sur la mesure de ce rapport isotopique. Cependant, un cycle saisonnier d'environ 4‰ peut être observé aux hautes latitudes (Neumayer, 70°S ; Alert, 82°N) [Marik, 1998], tandis qu'aux basses latitudes (Izaña, 28°N), son amplitude est d'environ 3.5‰ [Bräunlich, 2000]. D'autre part, ce cycle saisonnier est en opposition de phase avec celui du rapport de mélange, avec un maximum en δD en août coïncidant avec le minimum de concentration. Ceci suggère que la saisonnalité du δD est liée aux KIEs des puits, et subit une influence moindre des variations saisonnières des sources.

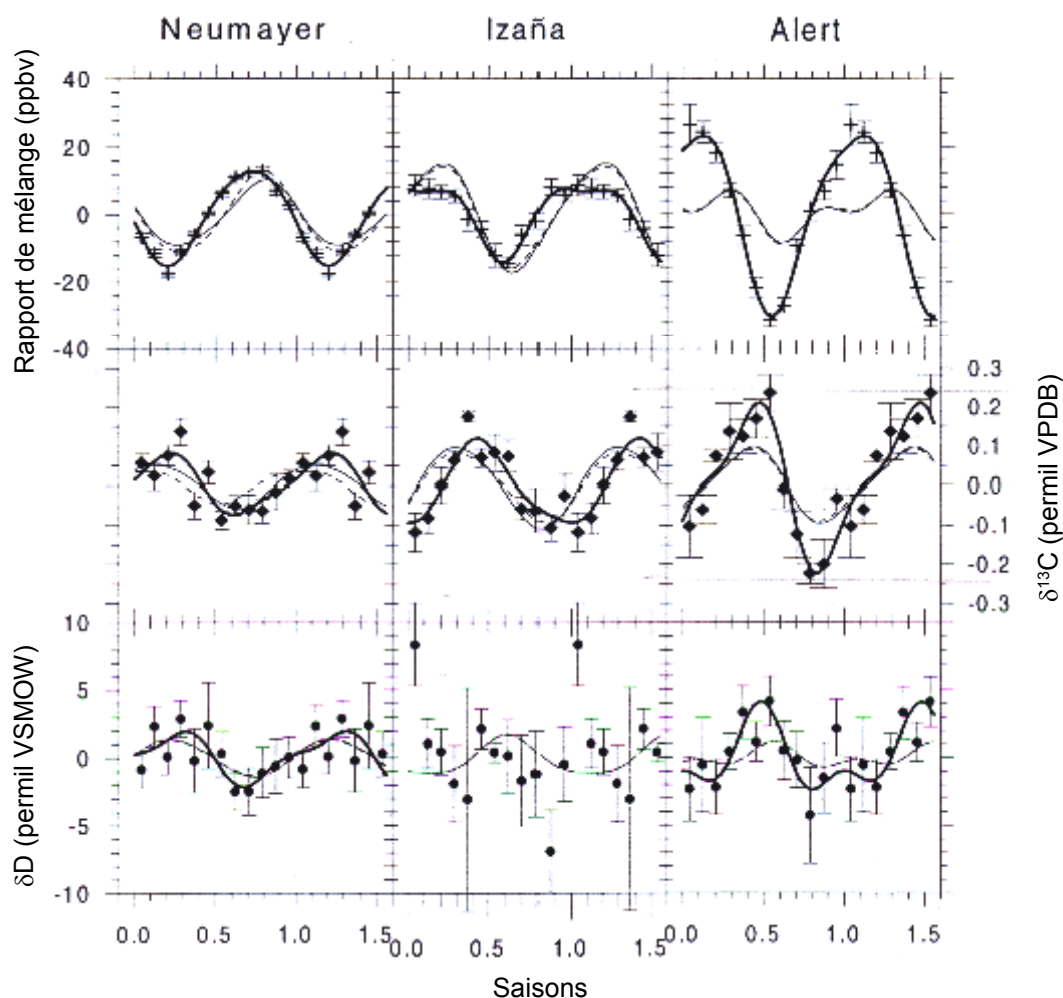


Figure I-8 : Cycles saisonniers du rapport de mélange, du $\delta^{13}\text{C}$ et du δD du CH_4 à trois stations Neumayer (70°S, 8°W), Izaña (28°N, 16°W) et Alert (82°N, 62°W). Source : [Marik, 1998]

En outre, un gradient interhémisphérique existe. L'hémisphère sud est plus enrichi que l'hémisphère nord en $\delta^{13}\text{C}$ et δD , d'environ 0.23 et 10‰ respectivement, la valeur moyenne atmosphérique se situant autour de -47.2‰ et -86‰ respectivement ([Quay et al., 1999] ; [Bräunlich, 2000]). Cette différence peut être expliquée par le transport atmosphérique du CH_4 entre les hémisphères [Quay et al., 1999] ainsi que par la fraction plus importante de feux de biomasse dans le bilan des sources de l'hémisphère sud ([Marik, 1998] ; [Hein et al., 1997]).

I-2-6 Bilan dans l'utilisation des isotopes du CH_4

Le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane a été étudié de façon extensive, dans le but d'observer le bilan du méthane atmosphérique, à l'échelle régionale et globale. Le rapport isotopique D/H est également un traceur utile dans le bilan du méthane, notamment en tant que traceur des puits, mais il a été, jusqu'à présent moins développé que le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ([Bergamaschi et al., 1998] ; [Quay et al., 1999] ; [Marik, 1998] ; [Bräunlich, 2000]). Des mesures précises de δD ont jusqu'alors été entravées par les difficultés dans la préparation de l'échantillon, requise avant son analyse au spectromètre de masse (IRMS) [Marik, 1998]. Cependant, des améliorations dans cette préparation et cette analyse, ainsi que l'utilisation de techniques alternatives telles que des techniques optiques ([Bergamaschi et al., 1994] ; [Bräunlich et al., 2001]) sont à présent suffisamment précises pour pouvoir observer de faibles variations isotopiques.

Si de nombreuses études se sont appuyées sur les observations contemporaines de la composition isotopique en carbone du méthane afin de mieux contraindre son évolution récente, très peu ont en revanche porté sur ses variations à long terme. Or, la compréhension de l'augmentation de la teneur en CH_4 de l'atmosphère passe par la connaissance non seulement de son bilan actuel mais surtout de son évolution depuis le début de l'ère industrielle.

Cet air pré-industriel est piégé dans les carottes de glace polaire. Si l'analyse de la teneur en gaz de cet air apparaît dans de nombreuses études ([Etheridge et al., 1992; Etheridge et al., 1998] ; [Chappellaz et al., 1993(b)] [Chappellaz (b) et al., 1993; Chappellaz

et al., 1997] ; [Raynaud (a) *et al.*, 1993] ; [Blunier *et al.*, 1993] ; [Nakazawa *et al.*, 1993] ; [Dällenbach *et al.*, 2000]), l'analyse de la composition isotopique du gaz est rendue plus difficile par la faible abondance des isotopes minoritaires et des faibles variations mesurées. La première étude rapportant la composition isotopique du CH₄ pré-industriel a été réalisée par [Craig *et al.*, 1988] ; 25 kg de glace par échantillon, provenant de Dye3 (Groenland) ont été nécessaires à la détermination du $\delta^{13}\text{CH}_4$. Après une correction des valeurs due au fractionnement gravitationnel lors du processus de piégeage des gaz, les résultats montrent une différence d'environ 2‰ (plus légers) entre la valeur de l'air extrait et la valeur de l'air de surface. Bien que [Craig *et al.*, 1988] ne prennent pas en compte les problèmes de datation et de fractionnement liés à la diffusion des gaz à travers la partie supérieure du névé, cette étude reste unique.

Le lien entre les prélèvements d'air atmosphérique et les prélèvements d'air occlus dans la glace peut être fait par les prélèvements d'air piégé dans le névé. Cet air, sur lequel nous revenons dans le chapitre suivant, est plus vieux que l'air atmosphérique ; il possède en outre l'avantage d'être présent en grande quantité. Une première étude portant sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air extrait du névé sur le site de DE08 (Law Dome, Antarctique) a ainsi été menée en 1998 [Etheridge *et al.*, 1998]. En combinaison avec les données provenant d'un programme d'archivage d'échantillons d'air prélevé directement à Cape grim (Tasmanie) à partir de 1978 [Langenfelds *et al.*, 1996], Etheridge a ainsi pu observer une progression du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère de 0.7‰ environ de 1978 à 1995. Ces valeurs de $\delta^{13}\text{CH}_4$ ont été corrigées des effets des fractionnements gravitationnels et diffusionnels grâce à un modèle de transport des gaz [Trudinger *et al.*, 1997]. Des mesures réalisées à Dronning Maud Land et Dome Concordia (Antarctique) ont étendu et complété les enregistrements existants sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ et ont fourni les premières mesures sur le $\delta\text{CH}_3\text{D}$ passé [Bräunlich *et al.*, 2001]. Ces mesures révèlent un enrichissement de $1.7 \pm 0.7\text{‰}$ du $\delta^{13}\text{CH}_4$ sur les cinquante dernières années, avec une tendance de $+0.04 \pm 0.01\text{‰}$ par an sur les quinze dernières années. Il est à noter que cette tendance est en accord avec les mesures réalisées à Cape Grim et Law Dome. Les mesures sur le δD révèlent une décroissance jusqu'en 1975 environ puis un accroissement de $0.55 \pm 0.05\text{‰}$ par an sur les deux dernières décennies.

L'amélioration des techniques analytiques, ainsi que le développement de réseaux de surveillance sont autant d'atouts pour obtenir une meilleure contrainte du bilan du méthane par ses isotopes stables, et par conséquent pour une meilleure compréhension de son évolution depuis la période pré-industrielle.

I-3 Le protoxyde d'azote

Bien que le protoxyde d'azote soit environ 1100 fois moins concentré que le dioxyde de carbone dans l'atmosphère, il est considéré comme l'un des principaux gaz à effet de serre. En effet, son potentiel global de réchauffement direct par kg et sur 100 ans est approximativement 300 fois plus élevé que celui du CO₂. Cette caractéristique associée à son long temps de vie atmosphérique d'environ 120 ans (± 30 ans), en fait un gaz trace important pour l'atmosphère terrestre [Bouwman *et al.*, 1995]. Inerte dans la troposphère, il représente la source dominante d'oxydes nitriques (NO_x=NO+NO₂) dans la stratosphère, jouant ainsi un rôle sur les niveaux d'ozone stratosphérique.

I-3-1 Chimie atmosphérique

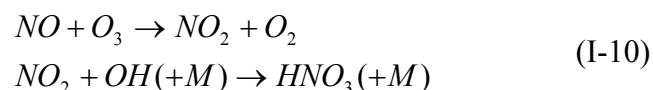
Dans la stratosphère, N₂O est la principale source de NO_x, qui représentent un important puits de l'ozone stratosphérique [Crutzen, 1994].

Les NO_x sont produits par réaction de N₂O avec l'atome d'oxygène excité, O(¹D) :

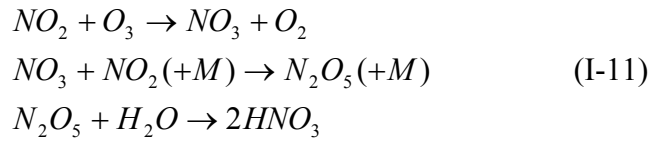


Ils réagissent ensuite avec les molécules d'ozone :

Le jour,



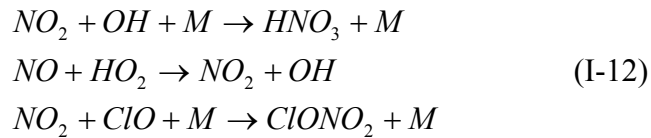
et,



avec, M un catalyseur

La formation de N_2O_5 se produit durant la nuit. Durant le jour, NO_3 est rapidement photolysé, empêchant la formation de N_2O_5 .

Les NO_x sont le catalyseur dominant pour la destruction de l'ozone entre 25 et 40 km [Brasseur *et al.*, 1999], tandis que des cycles catalytiques impliquant HO_x et les halogènes (Cl, Br) dominent à des altitudes inférieures à 25 km et supérieures à 40 km ([Garcia and Solomon, 1994] ; [Wennberg *et al.*, 1994]). Il semble que les NO_x atténuent l'impact de ces catalyseurs sur la perte d' O_3 . Dans la basse stratosphère, ils sont séquestrés sous des formes plus stables, comme HNO_3 ou ClONO_2 [Nevison and Holland, 1997].



Ainsi, la formation de ces composés stables par l'intermédiaire des NO_x limite la perte d' O_3 , ce qui diminue la quantité d'UV disponible pouvant réagir avec le N_2O . De façon indirecte, la formation de ces composés conduit alors à une augmentation de la teneur en N_2O .

Cependant, un effet rétroactif négatif a été identifié pour le protoxyde d'azote, où une quantité plus importante de N_2O conduit à un accroissement en NO_x , qui conduit à son tour à une diminution de l'ozone stratosphérique. Cette perte d'ozone accroît la quantité d'UV, et par conséquent N_2O est photolysé plus rapidement [Prather, 1998].

Ainsi, ces effets opposés rendent difficile une prédiction de l'effet de l'augmentation de N_2O et à fortiori des NO_x , sur les niveaux d'ozone stratosphérique.

I-3-2 Bilan

La teneur globale actuelle en N_2O est d'environ 317 ppbv [Goldstein *et al.*, 2003], correspondant à un réservoir atmosphérique total de 1510 TgN. La prédominance des sources dans l'hémisphère nord (60%) implique un rapport de mélange atmosphérique de 0.75 à 1.0 ppbv plus élevé que dans l'hémisphère sud, et ce, malgré son temps de vie relativement long. Un faible cycle saisonnier de l'ordre de 0.8 ppbv [Liao *et al.*, 2004] à 1.5 ppbv (Röckmann *and Levin*, en préparation) a été détecté. Un faible gradient vertical est observé dans la troposphère (quelques ppbv) tandis que la teneur en N_2O décroît dans la stratosphère, tombant à environ 120 ppbv à 30 km, aux latitudes moyennes ([Prinn *et al.*, 1990] ; [Weiss, 1981] ; [Butler *et al.*, 1989] ; [Röckmann *et al.*, 2001(a)]).

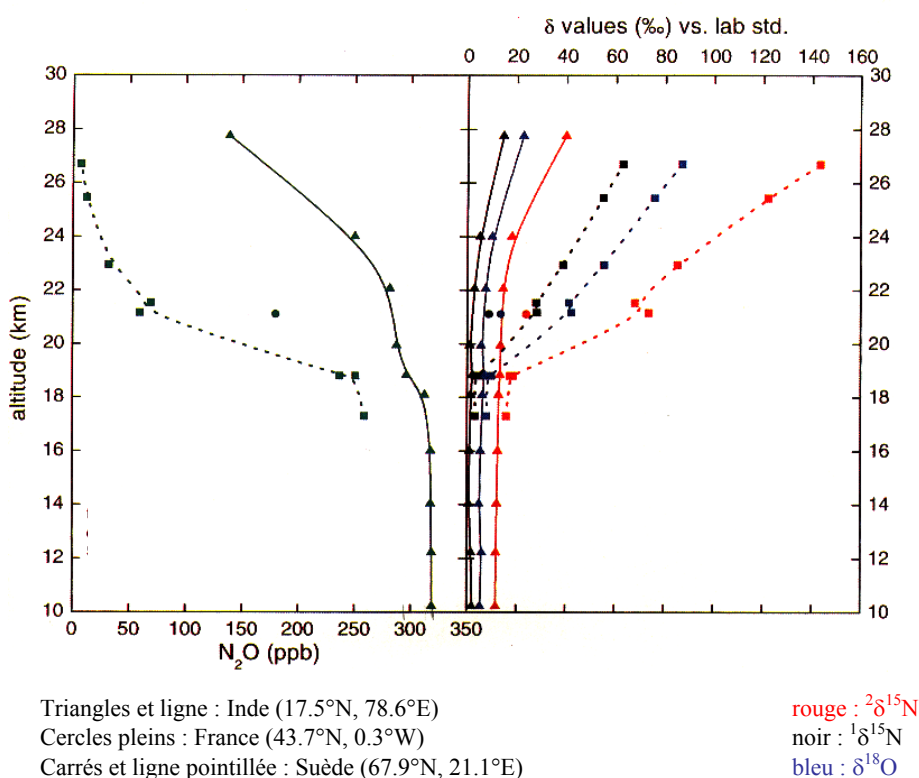


Figure I-9 : Rapport de mélange du N_2O dans la haute troposphère et la stratosphère. Source : [Röckmann *et al.*, 2001(a)].

Le bilan global du N_2O peut être déterminé suivant deux méthodologies ; la première implique une approche « bottom-up », la seconde utilise l'approche « top-down ».

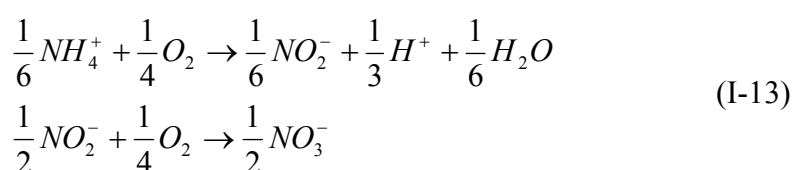
L'approche « bottom-up » fait appel à des modèles directs ; dans ce cas, les distributions et émissions des sources sont imposées, et les rapports de mélange atmosphériques sont ensuite dérivés des modèles de transport et modèles atmosphériques ([Brasseur et al., 1998] ; [Hauglustaine et al., 1998] ; [Kanakidou and al., 1999]).

L'approche « top-down » fait appel à des modèles inverses qui déduisent les émissions des sources à partir des rapports de mélange observés (AGAGE – Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) ; cette méthode permet d'optimiser l'accord entre les données modélisées et les données observées ([Kroeze et al., 1999] ; [Mosier et al., 1998]).

I-3-2-1 Sources

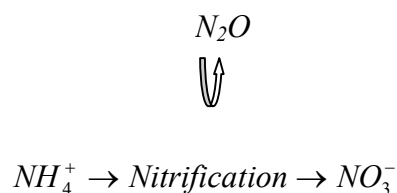
Les principales sources de N₂O sont répertoriées dans le tableau I-3. Deux processus bactériens interviennent dans la production de N₂O : la nitrification et la dénitrification ([Firestone and Davidson, 1989] ; [Davidson, 1991] ; [Bouwman et al., 1993] ; [Nevison and Holland, 1997]).

- **La nitrification** correspond à une oxydation, où l'ammonium (NH₄⁺) et le nitrite (NO₂⁻) représentent les donneurs d'électrons ; elle se produit sous l'action de bactéries nitrifiantes (*Nitrosomas* et *Nitrobacter bacteria*). NH₄⁺ est oxydé en NO₂⁻, lui-même oxydé en nitrate (NO₃⁻).

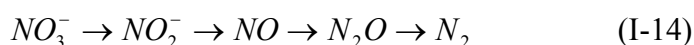


Dans les écosystèmes naturels, NH₄⁺ provient principalement de la décomposition et minéralisation de la matière organique. La nitrification dépend de la température, de la disponibilité des nutriments ainsi que des sources de carbone et d'azote. Elle se produit en outre dans les environnements riches en oxygène.

Lors de ces réactions, une faible quantité de N_2O peut être produite selon le schéma suivant :



- **La dénitrification** est une réduction où NO_3^- et NO_2^- représentent les accepteurs d'électrons. Elle se produit sous l'action de bactéries dénitrifiantes (*Psuedomonas*, *Micrococcus*, *Achromobacter*, *Bacillus*). La dénitrification est constituée de quatre étapes ; La première réaction, la réduction de NO_3^- en NO_2^- , est catalysée par l'enzyme réductase nitrate ; la seconde réaction, la réduction de NO_2^- en NO , est catalysée par l'enzyme réductase nitrite ; la troisième réaction, la réduction de NO en N_2O , est catalysée par l'enzyme réductase oxyde nitrique ; la dernière réaction, la réduction de N_2O en N_2 , est catalysée par l'enzyme réductase protoxyde d'azote.



La dénitrification se produit dans des conditions anoxiques. Lorsque l'apport en nitrate est élevé, la dénitrification est d'abord liée à la quantité de composés organiques disponibles [Ottow *et al.*, 1985], et la production de N_2O montre une forte corrélation positive avec l'évolution du CO_2 ainsi qu'avec le carbone disponible [Eaton and Patriquin, 1989]. Outre la présence de carbone organique, il semble que les donneurs d'électrons comme les composés sulfurés réduits et H_2 jouent un rôle sur le taux de dénitrification.

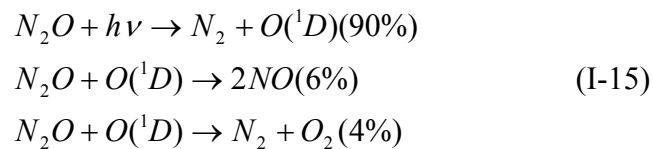
Bien que la nitrification soit un processus relativement constant à travers les écosystèmes, contrairement à la dénitrification qui semble variable dans l'espace et dans le temps, il apparaît que la dénitrification soit le processus dominant responsable de la production de N_2O .

Cependant, l'attribution des taux d'émission individuels des différentes sources reste difficile à évaluer, à cause d'une large variabilité spatio-temporelle des sources principales. Comme décrit précédemment, un nombre important de paramètres influence les taux

d'émissions, tels que la disponibilité des substrats, les niveaux d'oxygène, la quantité de carbone disponible, la température et l'humidité des sols. Il est néanmoins possible de distinguer la contribution relative des deux grands types de sources, terrestres et océaniques. Si les estimations du taux d'émission du N₂O par les océans sont constamment revues à la hausse grâce à de nouvelles mesures (3-11 Tg/an), les émissions terrestres apportent la contribution principale de N₂O (4-14 Tg/an) ([Naqvi et al., 1998] ; [Sowers, 2001]).

I-3-2-2 Puits

Le puits principal de N₂O est la photolyse UV stratosphérique (90%) tandis que la réaction avec les atomes d'oxygène excités consomme les 10% restant [Cliff and Thiemens, 1997].



Un flux de retour dans la troposphère, des molécules d'protoxyde d'azote n'ayant pas réagi dans la stratosphère, est observé. Ce phénomène a pu être mis en évidence grâce à l'analyse isotopique que nous développerons dans le paragraphe I-3-4.

Références	Mosier et al. (1998) Kroeze et al., (1999)		Olivier et al. (1998)		SAR
Année de base	1994	gamme	1990	gamme	Années 1980
Sources					
Océans	3.0	1 – 5	3.6	2.8 – 5.7	3
Atmosphère (oxydation NH ₃)	0.6	0.3 – 1.2	0.6	0.3 – 1.2	
Sols tropicaux					
Forêts humides	3.0	2.2 – 3.7			3
Savannes sèches	1.0	0.5 – 2.0			1
Sols tempérés					
Forêts	1.0	0.1 – 2.0			1
Prairies	1.0	0.5 – 2.0			1
Total sols			6.6	3.3 – 9.9	
Total sources naturelles	9.6	4.6 – 15.9	10.8	6.4 – 16.8	9
Agriculture	4.2	0.6 – 14.8	1.9	0.7 – 4.3	3.5
Feux de biomasse	0.5	0.2 – 1.0	0.5	0.2 – 0.8	0.5
Industries	1.3	0.7 – 1.8	0.7	0.2 – 1.1	1.3
Troupeaux	2.1	0.6 – 3.1	1.0	0.2 – 2.0	0.4
Total sources anthropiques	8.1	2.1 – 20.7	4.1	1.3 – 7.7	5.7
Total sources	17.7	6.7 – 36.6	14.9	7.7 – 24.5	14.7
Total puits stratosphérique	12.3	9 - 16			12.3

Tableau I-3 : Estimations du bilan global du protoxyde d'azote (en TgN/an)

I-3-3 Evolution

L'évolution à moyen et long terme de la teneur en protoxyde d'azote ne peut être observée que par l'analyse de l'air piégé dans les carottes de glace polaire. Le développement des techniques analytiques, permettant l'augmentation de la précision sur les mesures, a offert l'opportunité d'accéder à cet air ancien.

Depuis le début de l'ère pré-industrielle, la teneur en protoxyde d'azote troposphérique a augmenté d'environ 270 ppbv à sa valeur actuelle de 317 ppbv [Flückiger et al., 1999], comme le montre la figure I-4. Son taux de croissance actuel moyen est 0.25%/ an ([Flückiger et al., 1999] ; [Pérez et al., 2000]). La raison de cet accroissement semble être principalement due à l'intensification de l'agriculture depuis le début du 19^e siècle, tandis que les sources naturelles sont restées stables. En effet, l'accroissement de la population a impliqué une augmentation de la production agricole. Cette augmentation a pu avoir lieu grâce à l'utilisation de fertilisants naturels jusqu'au milieu du 20^e siècle puis synthétiques après 1930 AD [Kroeze et al., 1999]. Or, l'utilisation de fertilisants (nitrates) augmente les taux de nitrification-dénitrification (augmentation du substrat), et par conséquent, augmente les émissions de N₂O [Hong et al., 2002].

En 1992, ce taux d'accroissement a diminué ; cette diminution peut être le résultat d'un refroidissement global associé à l'émission d'aérosols lors de l'éruption du Mont Pinatubo en 1991, causant une réduction de la production de N_2O dans les sols et océans ([Schauffler and Daniel, 1994] ; [Bouwman et al., 1995]).

I-3-4 Les isotopes

Afin de mieux distinguer les différentes sources du N_2O , leur contribution relative ainsi que leur évolution au cours du temps, il est alors nécessaire de faire appel à un nouveau traceur. De la même façon que pour le méthane, les isotopes du N_2O permettent d'apporter de nouvelles contraintes à son bilan global.

I-3-4-1 Présentation

La molécule de N_2O comporte deux isotopes stables d'azote ^{14}N (99.63%) et ^{15}N (0.37%) - et trois isotopes stables d'oxygène ^{16}O (99.76%), ^{17}O (0.04%) et ^{18}O (0.20%). Les deux atomes d'azote dans la molécule linéaire $N=N=O$ ne sont pas équivalents, et l'abondance relative en ^{15}N peut varier indépendamment aux deux positions. L'atome d'azote lié à l'atome d'oxygène est désigné comme « azote central » tandis que l'autre atome d'azote est désigné comme « azote terminal ». Les premières mesures de ^{15}N du protoxyde d'azote atmosphérique ont été réalisées au début des années 70 [Moore, 1974] et montraient déjà que le N_2O stratosphérique était enrichi en ^{15}N par rapport au N_2O troposphérique. C'est dans les années 80 que d'importants travaux ont été réalisés par Yoshida et Matsuo sur le ^{15}N ([Yoshida, 1988] ; [Yoshida and Matsuo, 1983]), et par Wahlen et Yoshinari sur le ^{18}O ([Wahlen and Yoshinari, 1985] ; [Yoshinari and Wahlen, 1985]), tandis que les années 90 ont vu l'émergence des premières mesures sur deux isotopes (la double composition isotopique) (^{15}N et ^{18}O) par Kim et Craig [Kim and Craig, 1990; Kim and Craig, 1993], et Yoshinari [Yoshinari, 1990]. Le développement des techniques optiques et spectrométriques a permis de distinguer les deux molécules (isotopomères) $^{15}N^{14}N^{16}O$ et $^{14}N^{15}N^{16}O$ ([Turatti et al., 2000] ; [Brenninkmeijer and Röckmann, 1999] ; [Toyoda and Yoshida, 1999; Turatti et al., 2000]; [Kaiser et al., 2003(a)] ; [Röckmann et al., 2003(a)]). Il est rapidement paru évident que les compositions isotopiques des différentes sources étaient aussi variables que leur flux et dépendaient d'un nombre important de paramètres environnementaux.

A l'instar du méthane, la notation δ est utilisée dans la détermination des rapports isotopiques étudiés (cf paragraphe I-2-4-3) : $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}$), $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{17}\text{O}$). Ces rapports sont exprimés en fonction d'un standard international. Dans le cadre de cette thèse, $\delta^{15}\text{N}$ est exprimé par rapport au N_2 de l'air ($R=0.0036765$), $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ sont exprimés par rapport au VSMOW ($R=0.0020052$ et $R=0.0003799$ respectivement). Cependant, il n'est pas rare de trouver des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{17}\text{O}$ exprimées par rapport à O_2 de l'air. Les valeurs moyennes typiques des rapports isotopiques du protoxyde d'azote troposphérique se situent autour de 7‰- $\text{N}_{2\text{air}}$ pour $\delta^{15}\text{N}$ et 44.5‰-VSMOW (ou 20.7‰-air- O_2) pour $\delta^{18}\text{O}$ ([Kaiser, 2002(a)] ; [IPCC, 2001]).

Afin de distinguer la signature isotopique des deux atomes d'azote, central et terminal, nous utiliserons la notation suivante :

- $^1\delta^{15}\text{N}$ pour désigner le rapport $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}/^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ (^{15}N en position terminale)
- $^2\delta^{15}\text{N}$ pour désigner le rapport $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}/^{14}\text{N}^{14}\text{NO}$ (^{15}N en position centrale)

I-3-4-2 Signature isotopique des sources

Deux sources principales peuvent être distinguées :

- **Les sources terrestres** : elles sont en général fortement appauvries en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ par rapport à la valeur troposphérique et ont une gamme de variation très large ([Kim and Craig, 1993] ; [Pérez et al., 2000]). Les valeurs reportées par [Pérez et al., 2000] pour les sols des forêts tropicales se situent pour le $\delta^{15}\text{N}$ entre -34‰ et +2‰ air- N_2 et pour le $\delta^{18}\text{O}$, entre -4‰ et +18‰ air- O_2 . Ces larges variations sont attribuées aux nombreux paramètres régissant l'émission de N_2O .

▸ Tout d'abord, le N_2O produit par la nitrification est plus appauvri en ^{15}N par rapport au substrat que celui produit par la dénitrification favorisée dans les sols humides [Barford et al., 1999].

▸ Ensuite, le N_2O issu de la réduction du NO_3^- peut soit s'échapper immédiatement à l'atmosphère avant sa réduction, soit subir plusieurs réductions avant d'être émis ; dans ce dernier cas, chaque réduction du N_2O en N_2 consomme préférentiellement l'isotope léger et le N_2O n'ayant pas réagi est alors enrichi en ^{15}N . Ainsi, le premier processus conduit à un $\delta^{15}\text{N}$ plus léger que le second processus.

▸ Enfin, la texture du sol affecte d'une part sa capacité à retenir l'eau, d'autre part sa disponibilité en O_2 . Ainsi, la réduction de NO en N_2O et de N_2O en N_2 est favorisée dans les sols à fine granulométrie [Bollmann and Conrad, 1998].

En conclusion, dans les sols où la dénitrification est la principale source de N_2O , sa réduction en N_2 peut éventuellement produire une gamme étendue de valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ du N_2O émis. Pour un même type de sol, les variations spatiales à l'échelle du mètre, de sa signature isotopique sont aussi importantes que celles observées pour différents types de sols, sachant que les variations entre les différents types de sols sont également importantes. Finalement, il n'est pas exclu que les valeurs isotopiques mesurées dans les sols des forêts tropicales soient plus enrichies que celles publiées jusqu'à présent.

▸ La signature en ^{18}O devrait refléter la composition isotopique du NO_3^- (et des intermédiaires NO_2^- , NO) ainsi que les facteurs d'enrichissement associés à chaque étape de la dénitrification. Cependant, les facteurs d'enrichissement observés par [Pérez et al., 2000] sont plus faibles que ceux publiés par [Wahlen and Yoshinari, 1985]. Cette différence peut être expliquée par deux hypothèses : soit les facteurs d'enrichissement reportés dans la littérature sont trop importants, soit, les facteurs d'émission ne décrivent pas les processus affectant le ^{18}O du N_2O émis dans ces sols.

- **Les sources océaniques:** leur gamme de variation est moins étendue que celle des sources terrestres. Elles peuvent être soit légèrement enrichies en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ par rapport à la valeur troposphérique, soit légèrement appauvries par rapport à cette même valeur ; elles seront définies comme « océan enrichi » et « océan appauvri » respectivement [Rahn and Wahlen, 2000]. Les valeurs du $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ se situent entre 0.8 ‰ et 9.4 ‰ $-\text{N}_2$ air, et 18 ‰

et 32‰ $-\text{O}_2$ air, respectivement ([Naqvi et al., 1998] ; [Dore et al., 1998] ; [Kim and Craig, 1990; Kim and Craig, 1993]).

▸ D'une part, il semble que les eaux profondes soient relativement enrichies en isotope lourd du N_2O produit par nitrification, contrairement aux eaux de surface dont la signature isotopique est proche de la signature troposphérique. Cependant, les eaux profondes ne représentent pas une source troposphérique significative.

▸ D'autre part, dans les zones de fort upwelling (Océan Pacifique Est Equatorial, Océan Indien Nord-Ouest), le N_2O ramené à la surface a pu être produit par dénitrification ; ainsi produit, le N_2O peut alors être enrichi en ^{15}N et en ^{18}O par rapport à la valeur troposphérique [Kim and Craig, 1993]. Cependant, les valeurs isotopiques des eaux de surface sont proches de celles de la troposphère, ce qui implique un fort effet tampon du N_2O de surface sur les valeurs isotopiques troposphériques.

En conclusion, plusieurs processus (couplage nitrification-dénitrification) peuvent intervenir dans la production du N_2O océanique et conduire alors à des fractionnements isotopiques différents. La contribution relative de chaque mode peut être déterminée par la distribution en oxygène ainsi que par la disponibilité du carbone organique, tous deux variables dans le temps et l'espace. Des mesures supplémentaires réalisées en de nombreux points des océans sont nécessaires pour affiner la compréhension du mode de production et donc du fractionnement isotopique du N_2O océanique et on ne peut exclure une variabilité isotopique plus élevée que celle jusqu'ici observée, dans des zones encore non étudiées.

La figure I-10 ci-dessous représente la double signature isotopique du N_2O produit par ses différentes sources.

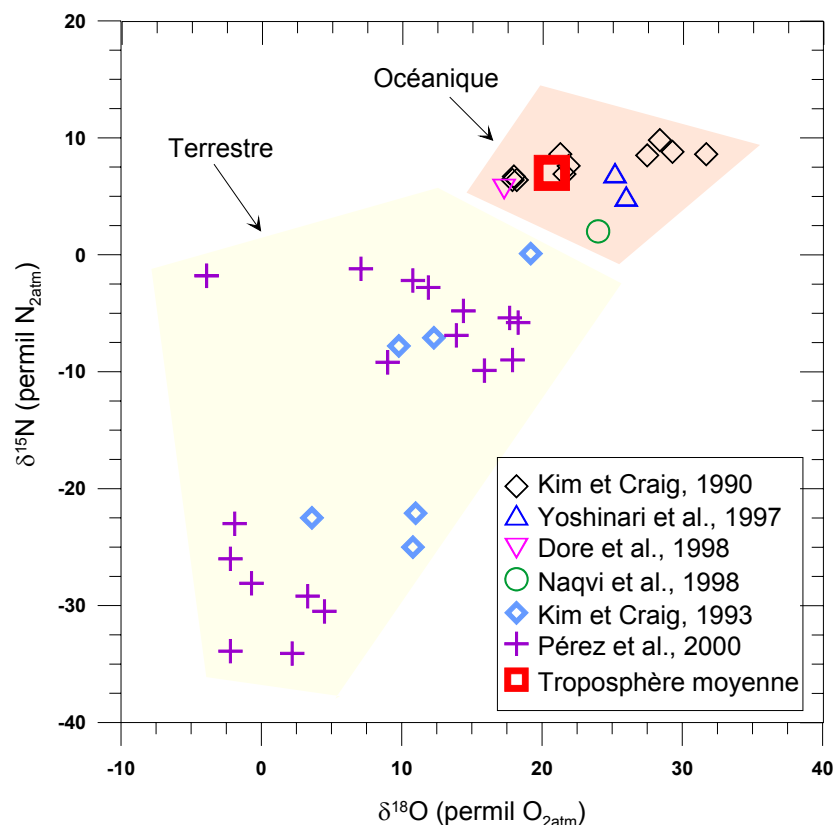


Figure I-10 : Double signature isotopique des diverses sources du protoxyde d'azote.

I-3-4-3 Fractionnement dû aux puits

Malgré la variabilité précédemment notée, il est clair que la plupart des sources sont appauvries en ^{15}N et ^{18}O par rapport au N_2O troposphérique ; d'autres processus conduisant à un enrichissement isotopique doivent alors intervenir. [Rahn and Wahlen, 1997] ont utilisé des échantillons d'air stratosphérique pour montrer que la signature isotopique du N_2O troposphérique peut être expliquée par un flux « de retour » de N_2O isotopiquement enrichi depuis la stratosphère ; les valeurs de l'enrichissement dans la basse stratosphère, sont récapitulées dans la tableau I-4.

[Yung and Miller, 1997] ont souligné qu'un fractionnement isotopique important peut se produire dans la stratosphère pendant la photolyse, ceci étant dû aux différences dans les points d'énergie zéro entre les diverses espèces isotopiques. Les isotopologues lourds du N_2O étant photolysés plus lentement, ce fractionnement conduit à un enrichissement de la stratosphère en isotopologue lourd. Cet enrichissement, différent selon l'isotopomère considéré ($^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$) a été confirmé dans de nombreuses études ([Yoshida and

Toyoda, 2000] ; [*Griffith et al.*, 2000] ; [*Röckmann et al.*, 2000; *Röckmann et al.*, 2001(b)] ; [*Kaiser et al.*, 2002(b)]; [*Kaiser et al.*, 2003(b)]; [*Toyoda et al.*, 2001(b); *Toyoda et al.*, 2001(a)]; [*Turatti et al.*, 2000]; [*Zhang et al.*, 2000]). Ces études montrent, en outre, que ce phénomène se révèle dépendant de la longueur d'onde ainsi que de la température. En effet, dans la bande 185-220 nm, une augmentation de l'enrichissement avec la longueur d'onde est observée ([*Yung and Miller*, 1997] ; [*Röckmann et al.*, 2001(a)] ; [*Kaiser et al.*, 2003(b)]); en outre, le fractionnement le plus important se produit pour le ^{15}N central, suivi du ^{18}O et finalement du ^{15}N terminal. D'autre part, dans la gamme 193-295 K, un enrichissement plus important est observé pour des températures plus faibles [*Kaiser et al.*, 2002(b)]

La réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$ a très peu été étudiée et [*Johnston et al.*, 1995] ont été les premiers à traiter le fractionnement isotopique de l'oxygène lors de la photooxydation du N_2O par $\text{O}(^1\text{D})$. Les fractionnements isotopiques du ^{15}N (intramoléculaire) et ^{18}O ont récemment été étudiés [*Kaiser et al.*, 2002(c)], montrant un enrichissement pour tous les isotopomères ; le fractionnement le plus important se produit pour ^{18}O , suivi du ^{15}N terminal et finalement du ^{15}N central. Les constantes de fractionnement mesurées lors de cette réaction sont faibles en comparaison avec celles mesurées lors de la photolyse.

Tandis que $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ est photolysé plus rapidement que $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$, $^{14}\text{N}^{15}\text{NO}$ est détruit plus rapidement lors de sa réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$. Ces deux processus de fractionnement vont alors permettre de distinguer les deux réactions impliquées dans la consommation du N_2O stratosphérique, par l'intermédiaire du ^{15}N intramoléculaire, dépendant de la position.

Les coefficients de fractionnement mis en jeu lors des réactions précédemment décrites sont répertoriés dans le tableau I-4 et sont calculés selon l'équation suivante :

$$KIE = \frac{k_{\text{léger}}}{k_{\text{lourd}}} = 1 + \varepsilon$$

	$^{15}\epsilon$ (‰)	$^{15}\epsilon_1$ (‰)	$^{15}\epsilon_2$ (‰)	$^{18}\epsilon$ (‰)
Stratosphère	42.3±10.1 ^a 24.9±0.7 ^b 14.5 ^c	27.3±13.5 ^a 16.3±0.6 ^b	57.1±9.5 ^a 33.4±1.2 ^b	42.6±29.4 ^a 21.4±0.6 ^b 12.9 ^c
Photolyse				
185-200 nm	4.4±0.5 ^d 19.4±1.2 ^e	-12.2±1.2 ^d 13.1±2 ^e	20.7±1.3 ^d 25.7±2 ^e	-4.2±0.5 ^d 15.9±3 ^e
200-208 nm	39±7 ^d 37.9±1.1 ^b			43±8 ^d 34.2±0.8 ^b
209-215 nm	46.8±5 ^e 59±10 ^d	21.9±1.1 ^b 27.1±6 ^e 41±7 ^d	54.0±1.6 ^b 66.5±5 ^e 74±13 ^d	49±10 ^e 52±9 ^d
220 nm	48.3±5 ^e 69±5 ^d	31.4±8 ^e 43±3 ^d	65.3±4 ^e 95±7 ^d	46±11 ^e 61±5 ^d
Température ^f		(25.3±0.4)+ (0.064±0.010)× (T/K-273.15)	(61.6±0.6)+ (0.185±0.015)× (T/K-273.15)	(38.0±0.4)+ (0.082±0.011)× (T/K-273.15)
Photooxydation^g		8.87±0.15	2.22±0.12	12.38±0.14

Tableau I-4 : Coefficients de fractionnement associés aux puits de N₂Oa : [Griffith *et al.*, 2000]b : [Röckmann *et al.*, 2001(a)]

c : [Rahn and Wahlen, 1997]

d : [Kaiser *et al.*, 2003(b)]e : [Turatti *et al.*, 2000]f : [Kaiser *et al.*, 2002(b)]g : [Kaiser *et al.*, 2002(c)]

I-3-5 Fractionnement indépendant de la masse

[Bigeleisen and Mayer, 1947] ont montré comment les vitesses de réaction et la position de l'équilibre chimique sont affectées par les substitutions isotopiques. Cet équilibre thermodynamique s'accompagne d'une variation des rapports isotopiques lors des processus cinétiques. Bien que l'amplitude des changements dans les rapports isotopiques varie selon les processus, ils ont tous un point commun : ils dépendent de la masse. Dans un système à trois isotopes tel que l'oxygène (^{16}O , ^{17}O et ^{18}O), ceci est particulièrement utile pour l'observation des variations isotopiques. Les rapports isotopiques dans un tel système sont représentés par une droite fonction de la différence de masse entre les espèces isotopiques. Ainsi, $\delta^{17}\text{O} = 0.516 \times \delta^{18}\text{O}$.

Cependant, dans un certain nombre de réactions, le fractionnement de ^{17}O peut dévier de cette relation. Dans l'atmosphère, cette déviation est largement répandue et d'importants gaz traces tels que O₃ ([Mauersberg, 1987] ; [Krakowsky *et al.*, 1995; Krakowsky *et al.*, 2000], [Johnston and Thiemens, 1997]), CO₂ ([Thiemens *et al.*, 1991] ; [Yung and Miller,

1997] ; [Lämmerzahl et al., 2002]), CO ([Huff and Thiemens, 1996a] ; [Hodder et al., 1994a] ; [Röckmann et al., 1998(a)]) et N₂O ([Cliff and Thiemens, 1997] ; [Kaiser, 2002(a)]) présentent un excès en ¹⁷O. Ce phénomène peut être désigné par « Fractionnement (Anomalie) Indépendant de la Masse » [Cliff and Thiemens, 1994; Cliff and Thiemens, 1997], « Anomalie Isotopique de l'Oxygène » [Kaiser et al., 2004(a)] ou encore « Non-Mass Dependant – NoMaD » ([Heidenreich and Thiemens, 1983; Heidenreich and Thiemens, 1985] ; [Kaiser et al., 2004(a)]). Les causes de cette anomalie sont complexes et encore mal comprises.

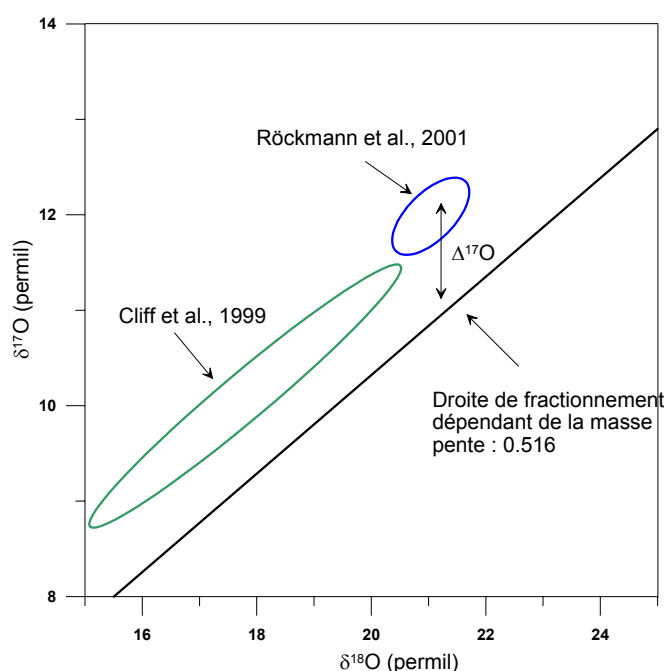
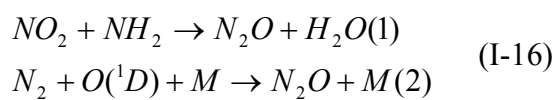


Figure I-11 : Diagramme à trois isotopes représentant le fractionnement isotopique indépendant de la masse

L'anomalie dans les isotopes d'oxygène du protoxyde d'azote provenant de la troposphère et de la basse stratosphère peut être observée. Elle se situe entre 0.5‰ et 1.2‰, plus généralement autour de 1‰ ([Cliff et al., 1999] ; [Cliff and Thiemens, 1997] ; [Röckmann et al., 2001(b)]). Alors que certains travaux excluent la photolyse stratosphérique comme source de l'anomalie observée ([Cliff et al., 1999] ; [Röckmann et al., 2001(b)]), d'autres, en revanche soutiennent l'hypothèse que ce puits pourrait introduire un fractionnement indépendant de la masse et expliquer jusqu'à la moitié de cette anomalie ([McLinden et al., 2003] ; [Blake et al., 2003] ; [Johnson et al., 2001] ; [Miller and Yung, 2000]). Cette dernière hypothèse est rejetée par [Kaiser et al., 2004(a)]. Selon eux, la prédiction d'une anomalie non

nulle faite par [McLinden *et al.*, 2003] est due au choix d'un coefficient utilisé dans leur modèle stratosphérique basé sur des valeurs inadéquates du point d'énergie zéro. En revanche, [Kaiser *et al.*, 2004(a)] soutiennent l'hypothèse selon laquelle des processus dépendants de la masse peuvent générer une anomalie. En effet, ces processus sont caractérisés par une relation entre les facteurs de fractionnement de ^{17}O et ^{18}O : $\alpha^{17}\text{O} = (\alpha^{18}\text{O})^\beta$, où l'exposant β varie entre 0.5 et 0.53 [Young *et al.*, 2002]. Cette gamme de variation de l'exposant β peut introduire une variabilité de l'anomalie en ^{17}O . Ainsi, si la valeur de β caractérisant les sources biologiques terrestres de N_2O est plus proche de la valeur des eaux météoritiques (0.528) que de la valeur de β égale à 0.516, jusqu'à 44% de l'anomalie en ^{17}O observée ($\Delta^{17}\text{O} = 0.4\text{‰}$) peut être expliquée par ces sources biologiques.

De nouveaux processus atmosphériques tels que des sources *in situ* (transférant l'anomalie de l'ozone au N_2O), des puits ou des réactions d'échange ont également été proposés ([Cliff and Thiemens, 1997] ; [Prasad, 1997] ; [Wingen and Finlayson-Pitts, 1998] ; [Zipf and Prasad, 1998]). Ces réactions incluent :



(1) [Kaiser, 2002(a); Röckmann *et al.*, 2001(b)]

(2) [Estupinan *et al.*, 2002](M, catalyseur)

I-3-6 Bilan dans l'utilisation des isotopes du N_2O

Si le rapport de mélange du N_2O est suivi en différents endroits du globe, par la mise en place d'une surveillance atmosphérique (NOAA/CMDL), l'évolution de sa composition isotopique est encore très peu suivie (Röckmann et Levin, *en préparation*).

De la même façon, plusieurs études se sont penchées sur l'évolution du rapport de mélange à long terme, en analysant le N_2O piégé dans la glace ([Flückiger *et al.*, 1999; Flückiger *et al.*, 2002] ; [Leuenberger and Siegenthaler, 1992] ; [Sowers, 2001] ; [Sowers *et al.*, 2003]). Ce n'est que récemment que l'amélioration des techniques analytiques a permis d'étudier l'évolution de la composition isotopique à long terme, sur le N_2O présent dans le

névé et la glace polaires ([Sowers *et al.*, 2003; Sowers *et al.*, 2002] ; [Röckmann *et al.*, 2003(b)]).

Les analyses de l'air piégé dans le névé révèlent un allègement de la composition isotopique du N₂O atmosphérique, quelque soit l'isotopologue. Il semble que, depuis le début du 20^e siècle, les signaux en $\delta^{15}\text{N}$, ^{15}N , ^{25}N et $\delta^{18}\text{O}$ aient diminué respectivement d'environ 1.7‰, 1.8‰, 2.2‰ et 0.9 à 1.2‰ ([Sowers *et al.*, 2002] ; [Röckmann *et al.*, 2003(b)]). Les analyses réalisées sur l'air occlus dans la glace sont encore difficilement interprétables. En effet, d'une part le N₂O piégé dans la glace peut être soumis à une production *in situ* [Sowers, 2001], favorisant alors un fractionnement isotopique supplémentaire, d'autre part, le manque de précision des analyses limite l'observation de variations isotopiques de faible amplitude [Sowers *et al.*, 2003].

Ainsi, l'amélioration des techniques analytiques de même que le développement des réseaux de surveillance ouvrent la voie à l'étude de l'évolution de la composition isotopique du N₂O, passée et future.

I-4 Le monoxyde de carbone

Bien que le monoxyde de carbone ne soit pas un gaz à effet de serre, il joue un rôle central dans la chimie atmosphérique. A travers son interaction avec les radicaux OH, il affecte la capacité oxydante de l'atmosphère. Ainsi, il a un impact direct sur le temps de vie des autres gaz traces atmosphériques tels que le méthane, les hydrocarbures non-méthaniques (HCNM) et les hydrochlorofluorocarbures (HCFCs). Tandis que son influence directe sur l'équilibre radiatif terrestre est négligeable, CO a un potentiel global de réchauffement indirect significatif, principalement à cause de son impact sur le CH₄ atmosphérique, mais également à cause de la production d'ozone et de dioxyde de carbone qu'il engendre [Hameed *et al.*, 1980] ; [Thompson *et al.*, 1993] ; [Daniel and Solomon, 1998] ; [Bergamaschi *et al.*, 2000(a)]). Son potentiel global de réchauffement indirect par kg et sur 100 ans est environ 3 fois plus élevé que celui du CO₂ ([Fuglestad *et al.*, 1996] ; [Johnson and Derwent, 1996]), tandis que son rapport de mélange est environ 5000 fois moins élevé que ce dernier.

I-4-1 Chimie atmosphérique

Les chaînes de réactions liées au monoxyde de carbone sont présentées dans la figure I-5 du paragraphe I-2-1-1. Nous résumons brièvement l'ensemble de ces chaînes.

Le monoxyde de carbone est oxydé en dioxyde de carbone lors de sa réaction avec les radicaux hydroxyles OH. Ainsi, l'émission de CO perturbe les niveaux de OH, et par conséquent modifie le temps de vie du méthane ([Fuglestad et al., 1996], [Prather, 1996] ; [Daniel and Solomon, 1998]).

L'oxydation du CO peut ensuite conduire, soit à la destruction d'ozone dans les environnements pauvres en NO, soit à la production d'ozone dans les environnements riches en NO.

En résumé :

- L'oxydation du CH₄ par OH conduit à la formation de CO ;
- L'oxydation de CO par OH conduit à la formation de CO₂ ;
- L'oxydation de CO₂ par O₂ conduit à la formation de HO₂, qui peut soit réagir avec O₃ pour former OH, soit réagir avec NO pour former O₃.

Ainsi, la chimie du CO, étroitement liée à celle du CH₄, se trouve au cœur de réactions impliquant, d'une part le « détergent de l'atmosphère », OH, d'autre part, des composés ayant un effet radiatif direct (CH₄, CO₂, O₃). L'impact de CO sur le climat prend alors toute son importance.

I-4-2 Bilan

I-4-2-1 Teneur et distribution

Le monoxyde de carbone possède une courte durée de vie, estimée à 2 mois en moyenne [Voltz et al., 1981]. Cependant, elle n'est pas constante, et le temps de séjour du CO pourrait atteindre 1 an durant l'hiver aux hautes latitudes [Cicerone, 1988]. Cette courte durée de vie confère au CO une grande variabilité spatiale et temporelle.

Son réservoir global estimé à environ 360 Tg est plus incertain que celui du méthane ou du protoxyde d'azote. A l'instar du protoxyde d'azote, le bilan du CO peut être déterminé suivant deux approches définies dans le paragraphe I-3-2 : l'approche « bottom-up » ou l'approche « top-down » ([*Bergamaschi et al.*, 2000(a)] ; [*Pétron et al.*, 2002] ; [*Palmer et al.*, 2003] ; [*Arellano et al.*, 2004]). Cette dernière approche utilise les données collectées par les réseaux de surveillance de la NOAA/CMDL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory) ainsi que les Mesures de Pollution dans la Troposphère (MOPITT – Measurements of Pollution in the Troposphere), distribués en différents points du globe et à différentes altitudes.

Il semble que les résultats obtenus par les modèles directs (approche bottom-up) soient significativement différents entre eux ainsi qu'avec les données observées [*Kanakidou and al.*, 1999]. Il apparaît en outre, que cette approche sous-estime les émissions anthropiques de CO dans l'hémisphère nord [*Arellano et al.*, 2004].

La teneur globale actuelle de CO est d'environ 100 ppbv [*Novelli et al.*, 1992], mais elle est marquée par une forte saisonnalité et des différences inter-hémisphériques et latitudinales prononcées. Le gradient inter-hémisphérique peut aller jusqu'à 180 ppbv en faveur de l'hémisphère nord, illustrant la présence massive de sources de CO au niveau des régions continentales où sont localisées la quasi totalité des activités anthropiques et une partie de la végétation.

Le rapport de mélange du CO atteint son maximum à la fin de l'hiver / début du printemps, tandis que le minimum se produit en été. Le cycle saisonnier est asymétrique, avec une augmentation graduelle des concentrations pendant l'automne et l'hiver, suivie d'une diminution rapide au printemps. La variation saisonnière du CO est liée au cycle saisonnier de OH et aux variations et distributions de ses sources.

Dans l'hémisphère nord, le maximum de concentration, pouvant atteindre 220 ppbv, se produit plusieurs mois après le minimum de OH. Dans les hautes latitudes, ceci reflète le transport des polluants anthropiques depuis l'Europe du Nord et la Sibérie dans le vortex polaire où ils s'accumulent, en hiver et au début du printemps [*Rahn and Lowenthal*, 1986]. En l'absence de OH produit photochimiquement, le CO n'a pas de puits significatif et s'accumule jusqu'à ce que OH augmente et que le vortex polaire s'affaiblisse. Aux latitudes tropicales, les émissions saisonnières dues aux feux de biomasse atteignent leur maximum en février et mars. Le rythme auquel se produit le maximum de CO reflète une combinaison des variations saisonnières de OH avec les émissions de CO. Le minimum de CO (environ 100

ppbv), quant à lui, coïncide avec le maximum de OH ([Novelli *et al.*, 1998] ; [Gros *et al.*, 2001] ; [Liang *et al.*, 2004]).

Dans l'hémisphère sud, le pic de CO (environ 80 ppbv) se produit en septembre-octobre, tandis que le minimum de concentration en OH est atteint en juin. Ce décalage semble refléter l'effet important des émissions dues aux feux de biomasse dans les tropiques. Le minimum de CO, se produisant pendant l'été austral (janvier) peut atteindre environ 40 ppbv ([Novelli *et al.*, 1998] ; [Langenfelds *et al.*, 2002]).

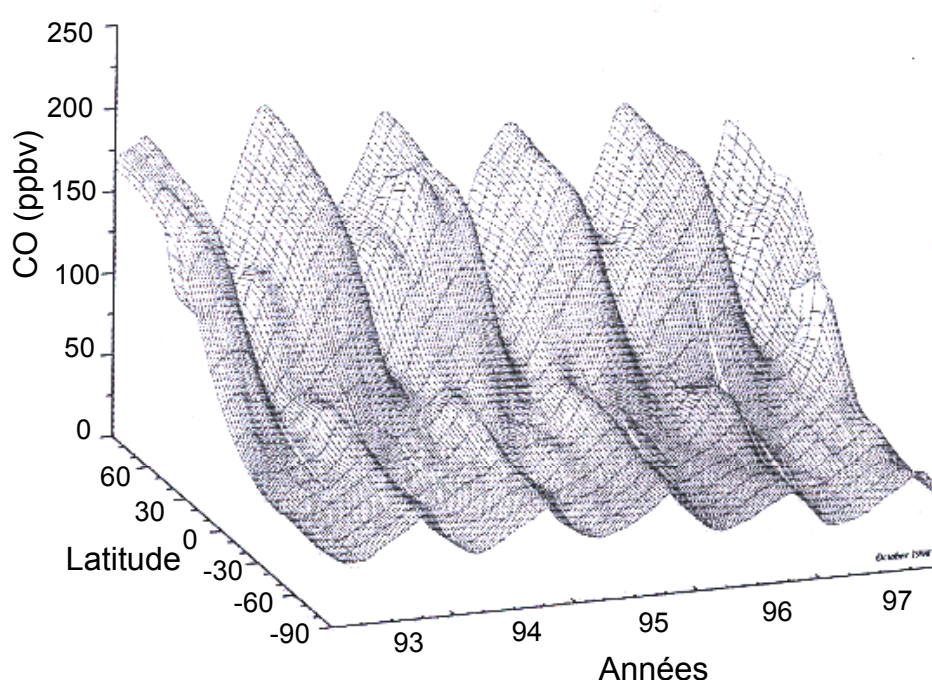


Figure I-12 : Représentation en 3D de la distribution méridienne des concentrations en monoxyde de carbone au cours de la période 1991 AD – 1995 AD. Source : [Novelli *et al.*, 1998].

Un gradient vertical négatif est observé dans la troposphère, et, au niveau de la tropopause et dans la basse stratosphère, une nette diminution de la concentration en CO est enregistrée ([Zander *et al.*, 1989] ; [Conway *et al.*, 1993]). Les teneurs stratosphériques se situent entre 10 et 50 ppbv.

Le bilan global du CO est récapitulé dans la tableau I-5.

I-4-2-2 Sources

Deux types de sources peuvent être distinguées ([Seiler, 1974] ; [Langenfelds *et al.*, 2002] ; [Crutzen, 1994]) :

- Les sources liées à des **processus de combustion par l'oxygène** ; elles se situent au niveau du sol. Elles regroupent la combustion incomplète des hydrocarbures fossiles (charbon, gaz naturel, essence) et les feux de biomasse, qui représentent environ la moitié des émissions totales de CO. La quantité de CO émise pendant les feux de biomasse dépend des caractéristiques du feu ; la combustion réalisée en présence de flammes et de grandes quantités d'oxygène (« flaming ») produit moins de CO (quelques pourcents) qu'une combustion où le feu couve (« smoldering ») (jusqu'à 20%) ([Crutzen and Andreae, 1990] ; [Levine, 1990]).
- Les sources impliquant des **mécanismes d'oxydation** ; elles ont lieu dans l'atmosphère. Elles concernent l'oxydation des hydrocarbures non-méthaniques (HCNM) ainsi que l'oxydation du méthane. Les composés oxydants impliqués dans ce type de réactions sont principalement les radicaux OH. Cependant, l'ozone peut oxyder les HCNM, en particulier les terpènes, et conduire à la production de CO, après une réaction finale avec OH ([Hatakeyama *et al.*, 1989] ; [Röckmann *et al.*, 1998(b)]). Bien que les HCNM soient moins abondants que le méthane, ils sont néanmoins plus facilement oxydés que ce-dernier, et par conséquent sont plus réactifs. Il semble que les émissions dues à l'oxydation des HCNM soient environ de même amplitude que celles dues à l'oxydation du CH₄.

Les estimations globales des émissions de CO générées par oxydation montrent qu'elles sont d'importance équivalente à celles générées par combustion avec O₂.

D'autres sources de moindre importance viennent s'ajouter aux précédentes ; il s'agit des émissions par les plantes et les océans :

- Les océans : les mécanismes mis en jeu peuvent être biologiques et directement liés au métabolisme de certaines algues et bactéries, capables de produire du CO dans l'obscurité ([Junge *et al.*, 1972] ; [Seiler and Conrad, 1987] ; [Conrad and Seiler,

1982] ; [Polle, 1993]). D'autres observations ont montré que des processus non biologiques interviennent, comme la dégradation photochimique de la matière organique par les radiations solaires ([Conrad and Seiler, 1982] ; [Mopper et al., 1991] ; [Valentine and Zepp, 1993]), en particulier des composés carbonylés ; la photolyse de ces composés pourrait conduire à la formation de formaldéhyde, se décomposant lui-même par photolyse, en CO.

- La végétation : les plantes peuvent générer du CO par photooxydation de matériau cellulaire ; les processus mis en jeu sont alors liés à l'irradiation solaire, et la température et l'humidité peuvent également jouer un rôle important ([Seiler et al., 1978] ; [Scharffe et al., 1990]). La matière morte issue de la biomasse représente une source importante de CO, jusqu'à 10% de son bilan global ([Tarr et al., 1993] ; [Schade and Crutzen, 1999(a); Schade and Crutzen, 1999(b)]).

Parmi ces deux catégories, l'émission de CO par la végétation représente la source la plus importante.

I-4-2-2 Puits

Deux puits de CO peuvent être distingués.

L'oxydation du CO par les **radicaux OH** représente 90% des puits ; les mécanismes de cette oxydation ont été décrits dans le paragraphe *I-2-1-1*.

La consommation de CO par **l'activité biologique** représente 10% des puits et se produit dans les couches superficielles du sol. La microbiologie et l'activité microbienne liées à l'oxydation de CO sont néanmoins, encore mal comprises. Si les populations microbiennes demeurent mal connues, il semble qu'elles rassemblent les méthanotrophes, les oxydants de l'ammonium et les carboxydrotrophes (hétérotrophes oxydant CO) ([King, 1999] ; [Spratt and Hubbard, 1981]). En outre, de nombreux paramètres tels que l'ensoleillement, la température, l'humidité du sol, ainsi qu'une variété d'autres facteurs comme les sels, les sources d'azote, les substrats organiques jouent un rôle important sur la consommation de CO ([Conrad and

Seiler, 1982] ; S[Seiler and Conrad, 1987], [Sanhueza et al., 1994] ; [Spratt and Hubbard, 1981] ; [Moxley and Smith, 1998]).

Références :	Hauglustaine et al. 1998	Bergamaschi et al. 2000	Langenfelds et al. 2001
Sources			
Oxydation CH ₄		795	600-950
Oxydation Isoprène		268	/
Oxydation Terpène		136	/
Oxydation HCNM		203	290-1000
Sous-total oxydation <i>in situ</i>	881	1402	890-1950
Végétation		/	50-160
Océans		49	10-100
Feux de biomasse		768	370-1250
Combustibles fossiles		641	300-800
Sous-total émissions directes	1219	1458	730-2310
Total Sources	2100	2860	1620-42160
Puits			
Sols	190	/	180-390
OH	1920	/	2000-3200
Total Puits	2110		2180-3590

Tableau I-5 : Estimation du bilan global du CO troposphérique, en Tg.an⁻¹

I-4-2 Evolution

Les premières mesures de CO atmosphérique ont été réalisées par Migeotte en 1949 dans les Alpes suisses, par spectroscopie solaire infra-rouge. Dans les années 60, les méthodes de chromatographie en phase gazeuse ont permis l'étude de la distribution globale de CO [Robinson and Robins, 1970]. Depuis, des mesures de CO dans la troposphère ont été réalisées en divers points du globe et des réseaux de surveillance ont été développés, notamment par la NOAA/CMDL depuis 1988 [Novelli et al., 1998].

Les observations disponibles avant 1994 suggèrent un accroissement du rapport de mélange du CO dans l'hémisphère nord de 1-2 ppbv/an, depuis les années 50 ([Rinsland and Levine, 1985] ; [Khalil and Rasmussen, 1988] ; [Zander et al., 1989] ; [Yurganov et al., 1999]), tandis qu'aucune tendance n'est observée dans l'hémisphère sud ([Brunke et al., 1990] ; [Scheel et al., 1996]). Ces changements paraissent cohérents avec l'augmentation des émissions de CO due à la combustion des énergies fossiles dans l'hémisphère nord.

Plusieurs études ont ensuite montré une diminution du CO troposphérique depuis 1988 ([Khalil and Rasmussen, 1994] ; [Novelli et al., 1998] ; [Hallock-Waters et al., 1999] ; [Biene,

1999)). [Novelli *et al.*, 2003] ont confirmé cette tendance, avec un taux de décroissance global du CO troposphérique de 0.5 ppbv/an entre 1988 et 1996.

Il semble que, suite à l'éruption du Mont Pinatubo, le 15 juin 1991, le rapport de mélange du CO ait d'abord augmenté, avant de diminuer de fin 1992 à 1993. En effet, l'éruption volcanique a injecté environ 20Mt de SO₂ et 3-5 km³ de cendres dans la haute troposphère et basse stratosphère. Dans un premier temps, le SO₂ a absorbé les radiations UV dans la fenêtre spectrale 290-330 nm, diminuant alors le flux actinique. La conséquence directe de ce phénomène est une diminution de la concentration en radicaux OH, impliquant alors une augmentation de la teneur en CO [Dlugokencky *et al.*, 1996]. Dans un deuxième temps, une diminution de l'ozone stratosphérique, probablement due à la chimie hétérogène des aérosols de sulfate a été observée en 1992. Ceci a eu pour conséquence d'exposer la troposphère à plus de radiations UV, donc d'augmenter le taux de radicaux OH, et ainsi de diminuer la teneur en CO [Bekki *et al.*, 1994]. En outre, un refroidissement des températures résultant de l'éruption, a été enregistré ; ce refroidissement a conduit à une diminution des émissions de CH₄ dans les marécages naturels de l'hémisphère nord [Hogan and Harriss, 1994], amplifiant ainsi la diminution de la teneur en CO.

L'apparition des pots catalytiques a permis une diminution des émissions en CO des véhicules, tandis que des combustions plus efficaces ont permis une diminution des émissions liées aux combustibles fossiles, en Amérique du Nord et Europe ([Bakwin and Tans, 1994] ; [Bradley *et al.*, 1999]).

Contrairement à l'hémisphère nord, aucune tendance significative entre 1991 et 2001 n'a été observée dans l'hémisphère sud, où les émissions de CO montrent une forte variabilité interannuelle reflétant la variabilité des feux de biomasse. Des pics de CO ont cependant été introduits en 1994/1995 et 1997/1998, lors des importants feux de biomasse boréaux et tropicaux affectant les deux hémisphères ([Langenfelds *et al.*, 2002] ; [Novelli *et al.*, 2003]).

L'évolution à long terme du CO troposphérique, à partir de l'air piégé dans la glace, a fait l'objet de très peu d'études ([Haan, 1996] ; [Haan and Raynaud, 1998]), la difficulté résidant dans les faibles concentrations présentes dans la glace (jusqu'à 50 ppbv dans l'hémisphère sud).

Au Groenland, il apparaît que le rapport de mélange du CO entre 1600 AD et 1800 AD soit resté constant à un niveau d'environ 91±3 ppbv. Une augmentation a ensuite été observée à partir de 1850 AD pour se situer à un niveau d'environ 110±3 ppbv en 1947 AD ([Haan, 1996]). Cependant, il semble que des artefacts puissent altérer l'enregistrement de

CO dans les carottes de glace du Groenland. En effet, [Haan and Raynaud, 1998] ont observé des teneurs en CO fortement élevées et variables sur la période 1000-1600 AD. Une production *in situ* de CO à partir de l'oxydation de composés organiques présents dans les panaches des feux de biomasse, pourrait être à l'origine de ces concentrations anormalement élevées.

En Antarctique, les résultats indiquent que le rapport de mélange du CO est resté relativement constant de 1300 AD à 1916 AD, à un niveau d'environ 55 ppbv. Contrairement au Groenland, les mesures effectuées en Antarctique ne semblent pas être affectées par une éventuelle production *in situ* ; ceci peut être expliqué par les niveaux beaucoup plus faibles d'impuretés dans la glace Antarctique ([Haan, 1996] ; [Haan and Raynaud, 1998]).

Sur la période 1840-1916 AD, [Haan, 1996] expliquent la stabilité antarctique en utilisant un modèle 2D de chimie atmosphérique [Martinerie et al., 1995b]. Ils en déduisent une contribution de l'augmentation du CH₄, via les OH, de l'ordre de 3 ppbv sur la teneur en CO, ce qui est cohérent avec la stabilité observée sur cette période.

En revanche, la stabilité antarctique au cours du 20^e siècle ([Khalil and Rasmussen, 1989] ; [Fraser et al., 1986] ; [Corazza and Tesi, 1995]) constitue une importante surprise. En effet, pour une augmentation du CH₄ d'environ 700 ppbv, l'utilisation du modèle 2D mentionné précédemment, conduit à une augmentation d'environ 10 ppbv de CO. En outre, une augmentation de la teneur en CO pourrait être attendue de l'augmentation significative des feux de biomasse.

En fait, le temps de vie du CO au-dessus de l'Antarctique est supérieur à celui observé aux Tropiques, indiquant que la photochimie est moins active dans cette région. Ainsi, la teneur en CO en Antarctique reflète les transports des masses d'air depuis les latitudes plus faibles, et pourrait donc être affectée par des changements de circulation atmosphérique ou des changements dans la chimie de tout l'hémisphère sud.

Ainsi, les mesures réalisées jusqu'à présent sont insuffisantes et d'autres contraintes sont nécessaires pour comprendre l'évolution temporelle du CO.

I-4-3 Les isotopes

De la même façon que pour le méthane et le protoxyde d'azote, les isotopes du monoxyde de carbone apportent une contrainte supplémentaire à son bilan global, et ce, afin de mieux comprendre son évolution.

I-4-3-1 Présentation

Six isotopes sont disponibles pour l'analyse du CO : trois isotopes du carbone, ^{12}C , ^{13}C (stables) et ^{14}C (radioactif), et trois isotopes stables de l'oxygène ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O . Les abondances relatives des isotopologues sont respectivement, pour le carbone, 98.8 %, 1.1 %, $\sim 10^{-10}$ % et pour l'oxygène, 99.76 %, 0.04 % et 0.20 %.

A l'instar du méthane et du protoxyde d'azote, la notation δ est utilisée dans la détermination des rapports isotopiques étudiés : $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$). Ces rapports sont exprimés en fonction d'un standard international : VPDB pour le $\delta^{13}\text{C}$ ($R=0.0112372$), VSMOW pour le $\delta^{18}\text{O}$ ($R=0.0020052$).

C'est dans les années 70 que les premières mesures de la composition isotopique des sources de CO et du CO atmosphérique ont été réalisées, mettant en évidence l'existence d'un cycle saisonnier ainsi que la variabilité de la composition isotopique des différentes sources [Stevens and Krout, 1972]. [Stevens and Wagner, 1989] ont ensuite montré que ces signatures isotopiques issues des sources sont modifiées lors du séjour des molécules de CO dans l'atmosphère, par les effets cinétiques associés à leur destruction.

I-4-3-2 Signature isotopique des sources

La double signature isotopique des principales sources de CO permet de différencier les différents processus de production ([Stevens and Wagner, 1989] ; [Manning et al., 1997] ; [Bergamaschi et al., 2000(b)]).

- La signature isotopique de **l'oxygène** permet de distinguer les sources par oxydation avec OH (CH_4 et HCNM) des sources par combustion avec O_2 (feux de biomasse et combustibles fossiles). Les premières sont en effet proches de la signature isotopique

de l'eau, autour de 0‰, alors que les secondes ont une signature voisine de celle de l'oxygène atmosphérique, autour de 23.5‰.

- **Le carbone** permet de nettement distinguer la contribution de l'oxydation du méthane, ayant de loin la signature la plus appauvrie (environ -50‰), de celle de la combustion de biomasse, de combustibles fossiles ou d'hydrocarbures non méthaniques, qui ont des signatures peu différenciées (environ -25‰). La composition isotopique du CO émis par les feux de biomasse dépend de deux facteurs. D'une part, il est possible de distinguer les plantes en C3 qui ont un $\delta^{13}\text{C}$ autour de -25‰ des plantes en C4 dont le $\delta^{13}\text{C}$ se situe entre -10 et -15‰. D'autre part, la combustion vive accompagnée d'importantes flammes (« flaming ») conduit à un $\delta^{13}\text{C}$ plus lourd que la combustion lente accompagnée de fumée (« smoldering »), d'environ 5 à 7‰ [Kato et al., 1999].

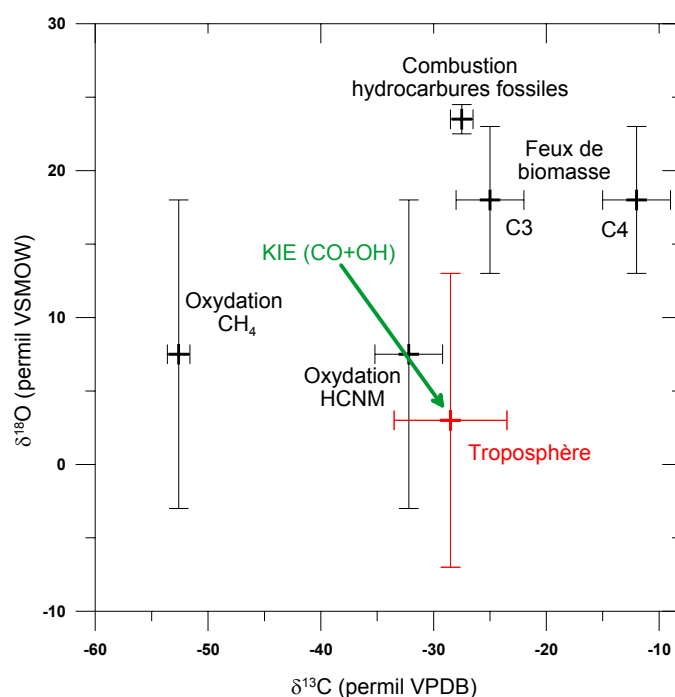


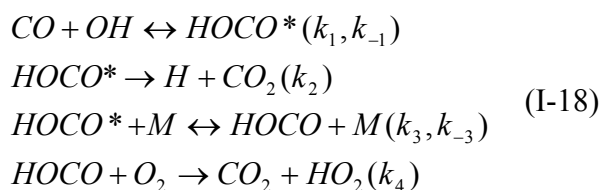
Figure I-13 : Double signature isotopique des diverses sources du monoxyde de carbone

I-4-3-2 Fractionnement dû aux puits

Afin de relier les observations atmosphériques aux signatures isotopiques des différentes sources, l'effet isotopique cinétique (KIE), défini au paragraphe I-2-4-2, doit être pris en compte. Il est défini de la façon suivante :

$$\begin{aligned} KIE(\delta^{13}C) &= \frac{k(^{12}CO)}{k(^{13}CO)} \\ KIE(\delta^{18}O) &= \frac{k(C^{16}O)}{k(C^{18}O)} \end{aligned} \quad (I-17)$$

- **La réaction CO+OH** montre un effet cinétique inverse, c'est-à-dire, l'isotopologue lourd réagit plus rapidement que l'isotopologue léger. Contrairement aux réactions typiques impliquant OH, cette réaction conduit à la formation d'un composé intermédiaire :



Bien qu'aucune étude n'ait pu expliquer cet effet cinétique inverse, il semble que les différence entre les points d'énergie zéro ainsi qu'un effet de « quenching » (perte d'énergie lors du transfert), entre les différents composés mis en jeu, favorise la réaction k_{-1} par rapport à la réaction k_2 . Ces phénomènes pourraient être à l'origine de la vitesse de réaction plus rapide de l'isotopologue lourd ([Feilberg *et al.*, 2002] ; [Röckmann, 1998(c)] ; [Stevens *et al.*, 1980]). Si le KIE de $\delta^{18}O$ est indépendant de la pression et toujours inférieur à 1, le KIE de $\delta^{13}C$ dépend de la pression : au-dessus de 400 mbar, il est supérieur à 1, tandis qu'en-dessous de cette pression, il devient inférieur à 1.

- Le KIE de l'**oxydation par les sols** est supérieur à 1, que se soit pour le $\delta^{18}O$ ou pour le $\delta^{13}C$; comme attendu, les bactéries du sol consomment préférentiellement l'isotopologue léger ([Stevens and Krout, 1972] ; [Bergamaschi *et al.*, 2000(b)]).

Processus de destruction	KIE($\delta^{13}\text{C}$)	KIE($\delta^{18}\text{O}$)
CO+OH	P>400 mb	1.006 ^{a,b}
	P<400 mb	0.997 ^c
		0.959-0.971 ^d
Sols	1.006 ^b	1.014 ^b

Tableau I-6 : Coefficients de fractionnement associés aux puits du monoxyde de carbone

a : [Stevens and Wagner, 1989]

b : [Bergamaschi et al., 2000(b)]

c : [Stevens et al., 1980]

d : [Feilberg et al., 2002]

I-4-4 Fractionnement indépendant de la masse

A l'instar du protoxyde d'azote, une anomalie en ^{17}O a été détectée dans la molécule de monoxyde de carbone. Cet enrichissement en ^{17}O a été observé par [Hodder et al., 1994b] et [Huff and Thiemens, 1996b]. Deux mécanismes peuvent être à l'origine de ce fractionnement.

Dans le paragraphe I-4-2-2, nous avons expliqué que l'oxydation des hydrocarbures non méthaniques (HCNM) par l'ozone est une source de CO. Or, l'ozone présente une forte anomalie en ^{17}O . Ainsi, selon [Röckmann et al., 1998(b)], l'ozone pourrait transférer son anomalie à la molécule de CO durant l'ozonolyse des HCNM. Le $\Delta^{17}\text{O}$ mesuré se situe entre 40 et 20‰, suivant l'hydrocarbure oxydé.

Cependant, cette source de CO n'explique qu'en partie l'anomalie observée dans l'atmosphère et il semble que le mécanisme prépondérant à l'origine du fractionnement soit lié à la consommation de CO par les radicaux OH, lors de la réaction $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$, ([Röckmann, 1998(c)] ; [Huff and Thiemens, 1998]). L'anomalie observée proviendrait uniquement des différences dans les vitesses de réactions des divers isotopologues du CO avec OH. En effet, bien que OH soit principalement produit par la réaction de $\text{O}(^1\text{D})$ avec H_2O , et doive refléter le fort MIF de O_3 (précurseur de $\text{O}(^1\text{D})$), l'échange rapide d'oxygène entre H_2O et OH élimine cette possibilité comme source du MIF. La valeur de $\Delta^{17}\text{O}$ se situe dans ce cas autour de 6-7‰.

L'anomalie en ^{17}O du CO troposphérique se situe entre 0.3 et 2.7‰, et peut atteindre 7.5‰, aux hautes latitudes nord, à la fin de l'été. Cette valeur étant largement inférieure à celle produite par l'ozonolyse de HCNM, il doit se produire une dilution du réservoir troposphérique par un ajout de CO dénué de tout enrichissement indépendant de la masse [Röckmann *et al.*, 1998(b)].

I-4-5 Utilisation des isotopes du CO

I-4-5-1 Observations

Depuis les années 90, des mesures systématiques de la teneur en CO sont réalisées à partir d'observatoires atmosphériques répartis à la surface du globe, (NOAA, [Novelli *et al.*, 1998] ; [Gros *et al.*, 2001]). S'agissant des mesures isotopiques, quelques campagnes ont eu lieu depuis une dizaine d'années ([Mak and Brenninkmeijer, 1998(a)] ; [Mak *et al.*, 2003] ; [Bräunlich, 2000] ; [Gros *et al.*, 2001]), mais nous sommes encore loin d'un véritable réseau d'observation.

Plusieurs études ont néanmoins permis l'observation de variations saisonnières dans le signal isotopique du CO, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ([Stevens and Krout, 1972] ; [Mak and Brenninkmeijer, 1998(a)]).

Le cycle saisonnier du $\delta^{18}\text{O}$ est similaire à celui du rapport de mélange, avec un maximum atteint en hiver et un minimum atteint en été. Son amplitude est d'environ 8‰ (entre 0 et 8‰) et est plus large aux hautes latitudes ([Mak *et al.*, 2003]). Ce cycle est principalement contrôlé par deux facteurs ([Gros *et al.*, 2001] ; [Manning *et al.*, 1997]). Le premier est la saisonnalité des OH, puits principal de CO. L'effet cinétique du ^{18}O est d'environ -10‰, conduisant à une consommation préférentielle de l'isotopologue C^{18}O (cf paragraphe I-4-4-2) et impliquant alors un $\delta^{18}\text{O}$ minimum lorsque OH est à son maximum. Le deuxième facteur est la contribution relative de la source que représente l'oxydation des combustibles fossiles ; cette combustion, principale source de CO aux moyennes latitudes de l'hémisphère nord, atteint son maximum en hiver [Bergamaschi *et al.*, 2000(b)].

Le cycle saisonnier du $\delta^{13}\text{C}$ atteint également un maximum en hiver et un minimum en été, mais le maximum est légèrement décalé vers le début du printemps [Gros *et al.*, 2001]. Ce décalage d'un mois semble être dû au fait que les effets des puits et sources principales ne

soient pas en phase. L'effet le plus significatif provenant des sources est issu de l'oxydation du CH_4 , source la plus appauvrie, qui conduit au $\delta^{13}\text{C}$ le plus léger en été. A l'opposé, le KIE associé au puits (pression supérieure à 400 mbars) implique une augmentation du ^{13}C au printemps et en été. Ainsi, au printemps, lorsque la source représentée par l'oxydation des combustibles fossiles est encore importante, et lorsque les niveaux de OH commencent à augmenter, le $\delta^{13}\text{C}$ s'alourdit pour atteindre son maximum. En été, malgré les niveaux élevés des radicaux OH, l'effet de la source liée à l'oxydation du CH_4 très appauvri prédomine et le $\delta^{13}\text{C}$ atteint son minimum. Cependant, il semble que l'oxydation du CH_4 par les radicaux OH ne suffise pas à expliquer le fractionnement observé. Bien que la réaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}$ n'apporte qu'une faible contribution à l'oxydation du CH_4 dans la troposphère, elle semble avoir un effet important sur le $\delta^{13}\text{CO}$. En effet, à température ambiante, sa vitesse de réaction est environ 15 fois plus élevée que celle du CH_4 avec OH, tandis que son KIE de 1.066 (66‰) est extraordinairement important ([*Bergamaschi et al.*, 2000(b)] ; [*Mak et al.*, 2003]). L'amplitude du cycle saisonnier est d'environ 7‰ (entre -25 et -32‰) et est plus faible aux hautes latitudes.

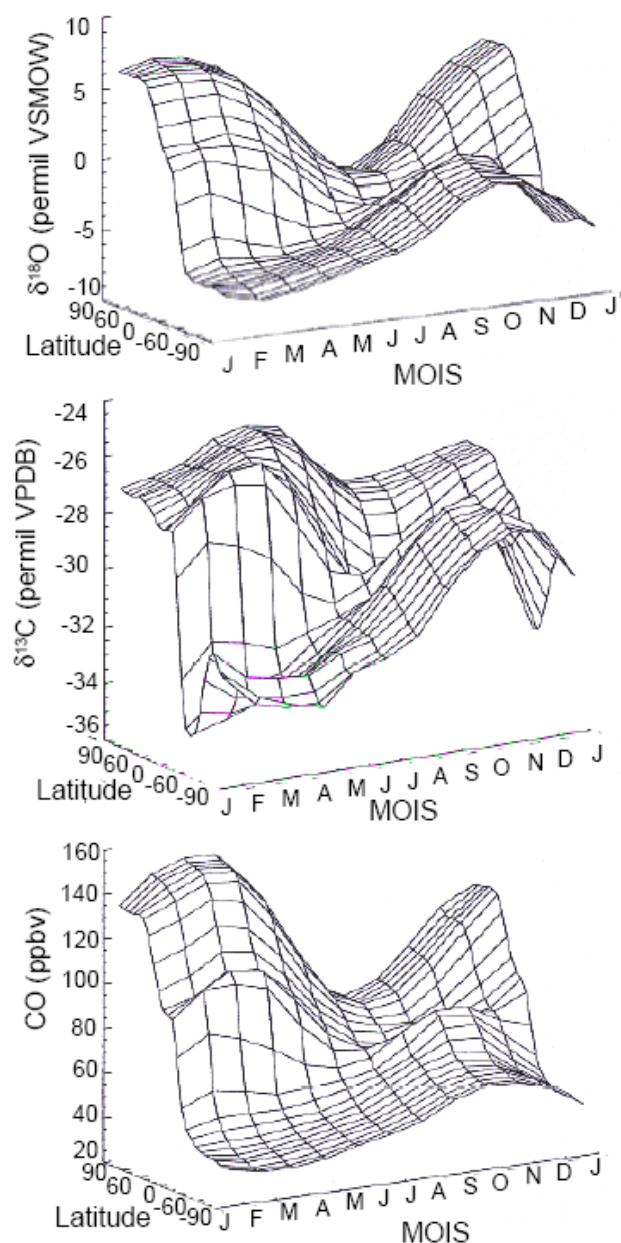


Figure I-14 : Cycles saisonniers du rapport de mélange et de la composition isotopique du monoxyde de carbone. Source : [Bergamaschi et al., 2000(b)]

I-4-5-2 Bilan

Ce n'est que dans les années 90 que l'avancée des techniques analytiques a permis d'obtenir des données isotopiques précises en routine [Brenninkmeijer, 1993] et de suivre l'évolution contemporaine du monoxyde de carbone.

Au-delà de la dernière décennie, la composition isotopique du CO ne peut être déterminée qu'à partir de l'air interstitiel du nêvé polaire et à partir des bulles d'air piégées

dans la glace. La faible teneur en CO présente dans ces matrices (60 ppbv de CO dans 100 cm³ d'air par kg de glace) est un facteur limitant à son analyse isotopique. Si le développement des techniques analytiques ([Mak and Yang, 1998(b)] ; [Tsunogai et al., 2002]) a permis de travailler sur des échantillons de petite taille (5 nl), aucune étude portant sur l'évolution de la composition isotopique du CO à long terme n'a été publiée à ce jour.

I-4-6 Influence de l'évolution des sources sur la composition isotopique atmosphérique du monoxyde de carbone

Aucune évolution de la composition du monoxyde de carbone, au-delà de la dernière décennie, n'est encore disponible. Il est alors impossible de déduire expérimentalement l'influence de l'évolution des sources et des puits du CO sur l'évolution de sa composition isotopique. Il est cependant possible de déduire cette influence, par le calcul, en imposant des changements dans la contribution relative des sources et des puits.

Les différents calculs ainsi que les paramètres utilisés sont présentés en annexe A. D'après ces calculs, l'évolution de certaines sources du monoxyde de carbone semble avoir un effet significatif sur sa composition isotopique dans l'atmosphère. Cependant, il faut garder à l'esprit que les cas présentés en annexe A ne permettent d'apporter que des ordres de grandeur dans la magnitude des changements isotopiques. Ils ne reflètent la réalité que pour un système à l'équilibre. Dans un système hors équilibre, c'est-à-dire, où le bilan des sources n'est pas égal à celui des puits, il serait nécessaire de prendre en compte le temps de vie des différents composés mis en jeu (c'est-à-dire leur taux de destruction) ([Cantrell et al., 1990b] ; [Tans, 1997] ; [Lassey et al., 2000]). Ceci pourrait faire l'objet de futures études.

CHAPITRE II L'archive glaciaire

Les archives glaciaires sont considérées comme le premier outil pour reconstruire la composition de l'atmosphère passée. L'air contenu dans les pores interstitiels du névé polaire constitue le chaînon entre les enregistrements des carottes de glace et les mesures troposphériques directes qui ont débuté dans les années 50. L'analyse de l'air contenu dans la glace et dans le névé offre donc l'opportunité de reconstruire de façon continue la composition atmosphérique du passé jusqu'à nos jours.

II-1 Description du névé

II-1-1 Structure du névé

La neige qui se dépose à la surface des calottes polaires se transforme progressivement en glace : il s'agit du processus de densification vu par la phase solide. Ce processus se produit en trois étapes correspondant à trois zones : la neige, le névé et la glace. Près de la surface, les grains de neige subissent l'action mécanique du vent et les effets du transport de la matière par sublimation/condensation sous l'effet des gradients de température. Les flocons s'arrondissent, se tassent et des liaisons entre les grains se créent. Ces derniers sont alors soumis à la charge croissante de la colonne de neige et commencent à glisser les uns par rapport aux autres. La glace poreuse résultante est appelée névé. Pendant cette première étape de réarrangement, où les grains du névé sont empilés de façon plus serrée, la densité du milieu augmente. Aux alentours de 0.55, les grains ne peuvent plus glisser entre eux et la densification se poursuit par déformation plastique des particules de glace autour des pores. Autour d'une densité de 0.8, les pores se referment graduellement pour former des bulles individuelles. Cette transition névé-glace correspond au passage d'un milieu à pores ouverts à un milieu à pores fermés et elle est appelée zone de fermeture des pores ou zone de « close-off ». La profondeur de la transition varie entre 60 et 120 m suivant la température et le taux d'accumulation du site.

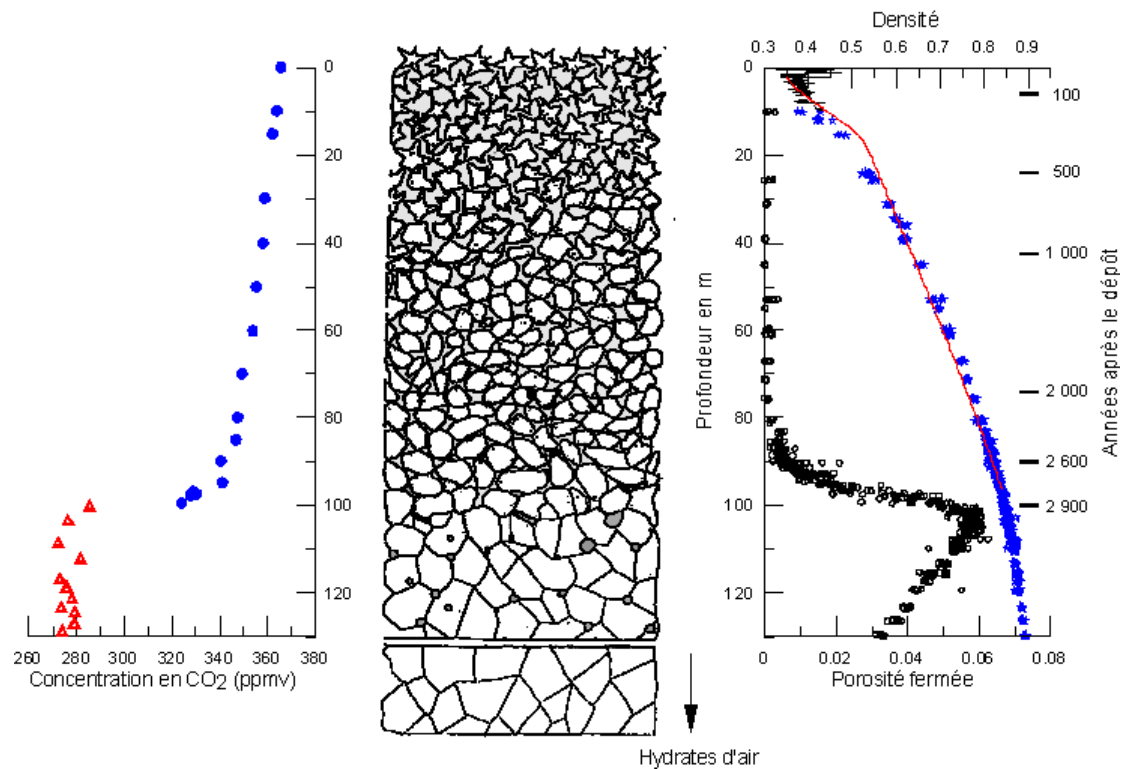


Figure II-1 : Processus de densification du névé. Source : J-M. Barnola (communication personnelle).

II-1-2 Flux d'air (transport des gaz) à l'intérieur du névé

Le changement de la structure du névé pendant la transition neige-glace peut être caractérisé par plusieurs paramètres macroscopiques comme la densité, les porosités ouverte et fermée, la perméabilité de l'air et la diffusivité des gaz. Le flux d'air à l'intérieur du névé est dû à différents processus [Schwander, 1993(a)]:

- La diffusion moléculaire ; en général, la diffusivité (spécifique à chaque gaz) diminue avec la profondeur à cause d'une porosité plus faible et d'une tortuosité plus élevée.
- Les variations de pression atmosphérique.
- Le vent soufflant sur une surface inégale ; ceci conduit à des différences locales de pression impliquant un flux d'air le long des gradients de pression.

- L'air supprimé des pores lors de la fermeture des bulles créant un flux d'air descendant par rapport à la neige environnante.
- La convection thermique.

Parmi ces processus, le régime diffusif est prédominant. Ce régime est responsable d'une différenciation entre espèces gazeuses faisant intervenir deux phénomènes :

- le phénomène gravitationnel : la différence de poids moléculaire entraîne à l'équilibre un enrichissement en molécules les plus lourdes au fond du névé [Craig *et al.*, 1988(b), Schwander, 1993(a)]. Ce phénomène s'applique en particulier aux isotopes d'un même gaz, favorisant alors l'enrichissement des couches profondes du névé en isotopes lourds.
- Le phénomène diffusionnel, lié à un gradient de concentration éventuel : la modification de la teneur de l'atmosphère en certains gaz peut créer dans le névé un gradient de concentration des couches superficielles vers les couches profondes. C'est le cas notamment pour le CH₄ et le N₂O dont les concentrations dans l'atmosphère ont continuellement augmenté depuis 200 ans. Ainsi les couches de surface sont enrichies par rapport aux couches profondes ; un gradient de concentration se crée alors et les molécules migrent depuis la surface en direction du fond du névé. Cette migration induit un fractionnement diffusionnel entre les isotopes ; dans ce cas, la diffusivité des isotopes lourds est plus faible que celle des isotopes légers, favorisant alors l'enrichissement des couches profondes en isotopes légers.

Ce dernier effet est dominant lors de fortes variations des teneurs atmosphériques ; ceci entraîne donc un fractionnement isotopique global dans le névé en faveur de l'isotope léger.

II-1-3 Distribution en âge du gaz

Ces processus de mélange d'air impliquent des échanges entre l'atmosphère et l'air présent dans le névé. Ce phénomène a pour conséquence une différence d'âge entre l'air piégé en-dessous de la transition névé-glace et la glace qui l'entoure : l'air piégé est plus jeune que la glace à la même profondeur.

D'autre part, toutes les molécules d'un même gaz n'effectuent pas le même parcours dans le névé et ne migrent donc pas à la même vitesse verticale, ce qui conduit à une distribution probabiliste de l'âge à une profondeur donnée. Dès lors, à une profondeur ne correspond plus un âge donné mais une « distribution en âge » (l'âge d'une molécule de gaz est défini comme le temps écoulé depuis que la molécule a croisé pour la dernière fois la limite atmosphère-neige).

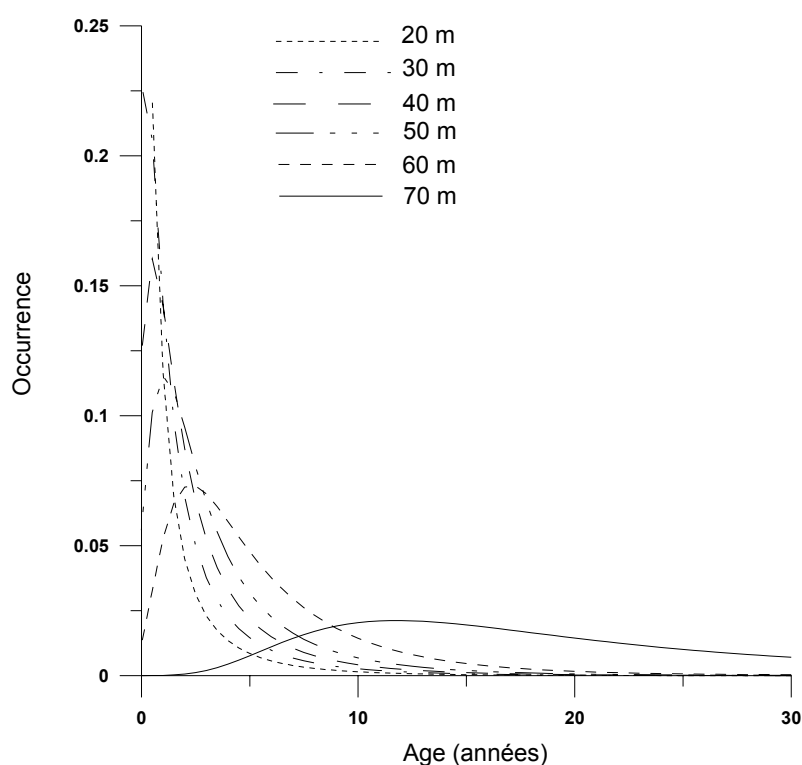


Figure II-2 : Distribution en âge du CH₄ piégé à diverses profondeurs du névé de North GRIP (Groenland).

En conclusion, il résulte des processus de mélange d'air, un fractionnement isotopique global des gaz lors de leur transport à l'intérieur du névé, depuis l'atmosphère. Il existe en

outre un lissage des variations atmosphériques, à la fois par suite du processus de diffusion et à cause de la fermeture progressive des pores. Une fois le profil isotopique dans le névé expérimentalement déterminé, il est donc nécessaire de quantifier ces phénomènes physiques se produisant au sein du névé, afin de reconstruire la composition isotopique du gaz dans l'atmosphère au temps t .

II-2 Modélisation

La déconvolution du signal enregistré puis mesuré dans le névé consiste à reproduire selon un modèle physique le parcours des gaz étudiés depuis l'atmosphère jusqu'à la profondeur de prélèvement dans le névé.

II-2-1 Transport des gaz

Il s'agit alors de paramétrer le transport du gaz à travers les différentes couches du névé [Arnaud, 1997]. De ce point de vue, quatre zones sont distinguées :

- **La zone de mélange** : dans cette zone de neige proche de la surface, de forts gradients de température et de pression engendrent une homogénéisation entre l'air atmosphérique de la surface et l'air présent dans les pores ouverts. Il est donc difficile et peu réaliste de modéliser cette zone. La modélisation du transport des gaz débutera donc en-dessous de cette zone de mélange dont l'épaisseur varie selon les sites.
- **La zone de transport** : elle représente environ 90% de l'épaisseur du névé et s'étend jusqu'à la profondeur où la diffusion devient nulle (et non pas où la porosité ouverte devient nulle). Le transport des gaz est dû aux effets diffusionnels dans un champ de gravité, ainsi qu'à l'entraînement par le courant d'air descendant par rapport à l'atmosphère, lié au piégeage du gaz au fond du névé.
- **La zone de fermeture des pores** : elle n'a pas de signification particulière concernant le transport des gaz, et recouvre simplement la région de coexistence de pores ouverts

et bulles fermées. Le transport des gaz présents dans les pores ouverts s'effectue suivant les mêmes processus que ceux décrits dans la zone précédente tandis que le transport du gaz occlus dans les bulles est réalisé selon le processus décrit dans la zone suivante.

- **La zone d'advection** : toute la porosité est fermée et les gaz piégés dans les bulles descendent avec les couches de glace. Le transport des gaz n'est alors plus qu'un phénomène d'advection des couches de glace liée à l'accumulation de la neige en surface.

II-2-2 Hypothèses sur la structure du névé

Afin de simplifier la modélisation du transport des gaz dans le névé, il a été nécessaire d'établir au préalable quelques hypothèses de travail :

- Le névé est supposé isotherme et l'accumulation constante au cours de la période étudiée. Les conditions climatiques sont considérées stables et les gradients de température dans le névé sont limités aux premiers mètres correspondant à la couche de mélange. Les conditions météorologiques actuelles font ainsi partie des données d'entrée du modèle.
- La structure du névé est supposée invariante sur l'échelle de temps modélisée. Cette hypothèse limite ainsi la profondeur d'advection modélisée.
- Les chocs des molécules de gaz contre les parois des pores sont supposés négligeables par rapport aux chocs entre les molécules. Dans le névé, l'air diffusif n'est alors pas entraîné lors de l'enfoncement des couches (système Eulérien).
- Le coefficient de diffusion effectif peut s'écrire comme le produit du coefficient de diffusion moléculaire et d'une fonction caractéristique uniquement de la structure du névé, appelée « tortuosité ». Il s'agit du rapport de la distance parcourue sur la distance en ligne droite. Nous détaillerons le calcul dans le paragraphe suivant.

- Le névé est considéré comme unidimensionnel.

II-2-3 Equations de conservation

Compte tenu du fait que les mesures des gaz traces sont des rapports de mélange (nombre de moles du gaz sur nombre de moles d'air), il est nécessaire d'écrire, outre la conservation du gaz étudié, la conservation de l'air. Les équations de conservation des molécules par unité de volume du matériau et par unité de temps sont toutes écrites en coordonnées eulériennes et en considérant uniquement l'axe vertical z , orienté vers le bas du névé. Ces équations sont expliquées et décrites par [Rommelaere et al., 1997(a)] et [Arnaud, 1997]. Nous les rappelons succinctement.

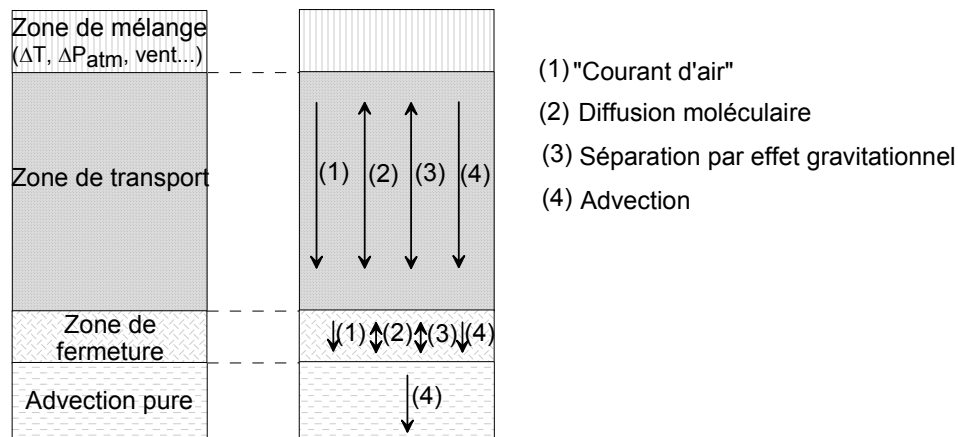


Figure II-3 : Représentation des différents flux d'air intervenant dans les équations de conservation. Localisation de ces flux par rapport aux différentes couches du névé. Source : [Rommelaere et al., 1997(a)].

II-2-3-1 Pores ouverts

✓ Conservation de l'air

$$\frac{\partial q_{air}}{\partial t} + \frac{\partial J_{air}}{\partial z} + P_{air} = 0 \quad (II-1)$$

avec, q_{air} , la quantité d'air dans les pores ouverts (mole)

J_{air} , le flux d'air dans les pores ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

P_{air} , la quantité d'air piégée dans les bulles par unité de temps ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

✓ *Conservation du gaz trace*

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \left[wq - fD \left(\frac{\partial c}{\partial z} - \frac{Mgc}{RT} \right) \right] + P = 0 \quad (\text{II-2})$$

avec, q et c , respectivement la quantité et la concentration en gaz trace des pores ouverts (mole et mol.m^{-3})

w , la vitesse du courant d'air lié à l'advection des couches profondes du névé (m.s^{-1})

f , la porosité ouverte (sans dimension)

D , le coefficient de diffusion moléculaire effectif du gaz dans l'air ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

M , la masse moléculaire du gaz trace (kg.mol^{-1})

R , la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T , la température du névé à 10 m (K) supposée représentative de l'ensemble du névé

g , l'accélération de la pesanteur (9.81 m.s^{-2})

P , le terme de piégeage du gaz trace dans les bulles ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

II-2-3-2 Pores fermés (ou bulles)

✓ *Conservation de l'air*

$$\frac{\partial(vq_{air}^b)}{\partial z} + vq_{air} \frac{\varepsilon}{f} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{f}{\varepsilon} \right) = 0 \quad (\text{II-3})$$

avec, v , la vitesse d'enfoncement des couches (m.s^{-1})

q_{air}^b , la quantité d'air dans les bulles (mole)

ε et f , respectivement porosités totale et ouverte (sans dimension)

✓ *Conservation du gaz*

$$\frac{\partial q^b}{\partial t} + \frac{\partial(vq^b)}{\partial z} + vq \frac{\varepsilon}{f} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{f}{\varepsilon} \right) = 0 \quad (\text{II-4})$$

avec, les symboles représentant les mêmes paramètres que pour l'air mais appliqués au gaz trace

II-2-4 Paramétrisation

Les paramètres nécessaires à la génération d'un profil de concentration dans le névé sont les suivants :

- Un profil de densité, déterminé expérimentalement ou *via* un modèle de densification.
- Un profil de porosité fermée, également déterminé expérimentalement ou modélisé.
- Les paramètres climatiques que sont la température moyenne annuelle du site à 10 m (en K), le taux d'accumulation en surface (en $\text{kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et l'épaisseur de la zone de mélange.
- Un scénario d'évolution de la concentration du gaz étudié dans l'atmosphère pendant la période de temps considérée.
- Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} du gaz étudié dans l'air, qui se décompose en deux parties. Une partie dépend du gaz lui-même et représente son coefficient théorique de diffusion moléculaire dans l'air D_{ij} ; l'autre partie dépend de la structure du névé et est représentée par la tortuosité du névé γ (rapport entre le chemin parcouru par le gaz et sa projection verticale).

La détermination du coefficient de diffusion effective constitue la partie la plus délicate de la paramétrisation du modèle. En effet, dans l'optique de l'exploitation des mesures des rapports isotopiques dans l'air du névé [Arnaud, 1997] souligne la nécessité de connaître le rapport des coefficients de diffusion des isotopologues avec une incertitude inférieure à 1%. Les coefficients de diffusion moléculaire théoriques dans l'air du CO_2 , du CH_4 et du N_2O ont été déterminés par [Arnaud, 1997] d'après [Bzowski *et al.*, 1990], à 253K et 1 atm. Le principe de la calibration de la diffusivité effective est le suivant.

Un gaz trace dont l'évolution atmosphérique et le profil de concentration dans le névé sont supposés connus, est utilisé. Les gaz satisfaisant ces deux critères sont le CO_2 , le CH_4 et

le SF₆. En introduisant leur historique de concentration dans le modèle direct de diffusion des gaz dans le névé, il est alors possible de tester des profils hypothétiques de diffusivité effective. Ces profils peuvent être évalués par méthode inverse [Rommelaere et al., 1997(a)], grâce à une méthode de contrôle réduisant les différences entre les résultats du modèle et le profil de concentration mesuré. Une fois le profil de diffusivité effective déterminé pour l'espèce de référence (CO₂, CH₄ ou SF₆), la tortuosité liée au site peut être déduite, sachant que D_{ij} est connu :

$$D_{eff} = \frac{1}{\gamma} \times D_{ij} \quad (II-5)$$

avec, γ , tortuosité du névé, spécifique au site

D_{ij} , coefficient de diffusion moléculaire du gaz dans l'air, spécifique du gaz

En supposant qu'il n'y a pas d'interactions entre le gaz et la glace, il suffit ensuite de multiplier $1/\gamma$ par la diffusivité moléculaire dans l'air de n'importe quel gaz, pour obtenir son profil de diffusivité effective, pour le site étudié.

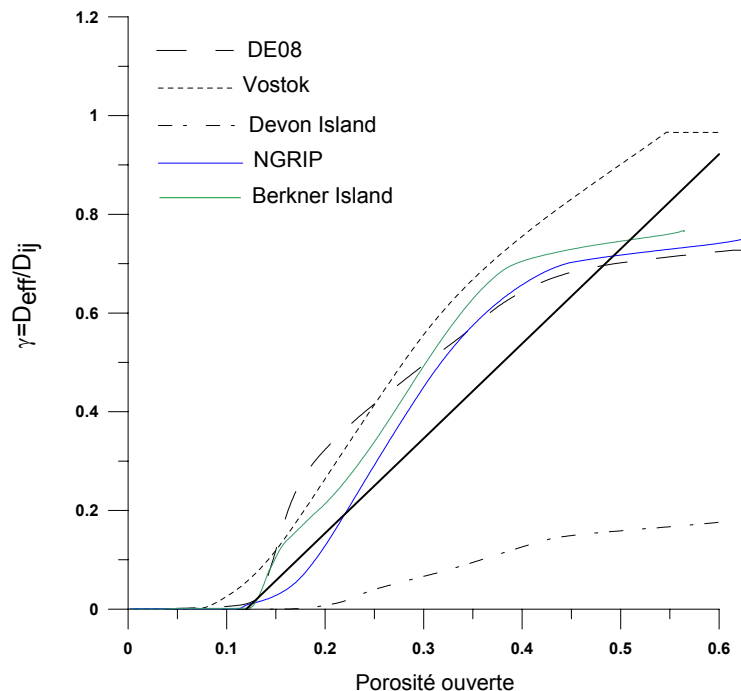


Figure II-4 : Profils du paramètre de structure $\gamma = D_{eff}/D_{ij}$ en fonction de la porosité ouverte dans le névé de différents sites, modélisés selon l'inversion de gaz connus dans l'atmosphère et le névé, et droite de proportionnalité ($1.92f - 0.23$) [Fabre et al., 2000].

Afin de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire dans l'air des isotopes, l'hypothèse suivante est formulée : la différence de diffusion entre deux isotopes dépend uniquement de leur différence de masse. A une température et pression données, le rapport des coefficients de diffusion entre deux isotopes s'écrit [Bzowski *et al.*, 1990] :

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{M_2(M_1 + M_{air})}{M_1(M_2 + M_{air})}} \quad (II-6)$$

avec, $M_{air}=28.966 \text{ g.mol}^{-1}$

Ainsi, une fois le profil de diffusivité obtenu, il reste à entrer dans le modèle un scénario d'évolution de la concentration dans l'atmosphère du gaz considéré, le profil de densité du névé, les paramètres climatiques spécifiques du site étudié, afin d'obtenir en sortie du modèle, la concentration du gaz dans le névé.

Dans le cas d'une étude des rapports isotopiques d'un gaz, la méthode adoptée consiste à entrer dans le modèle un scénario de concentration pour chaque isotope, que l'on fait évoluer indépendamment l'un de l'autre à travers le névé. Il suffit ensuite de calculer le rapport des deux espèces à chaque pas de profondeur (0.2 m) pour reconstruire le profil de la composition isotopique étudiée.

Néanmoins, ce scénario, c'est-à-dire l'évolution de la composition isotopique du gaz dans l'atmosphère constitue justement le paramètre inconnu de notre étude.

II-2-5 Reconstruction temporelle par la méthode de Monte-Carlo

Bien qu'utilisée pour la reconstruction des rapports de mélange, l'application de la méthode inverse aux rapports isotopiques, développée au LGGE [Rommelaere *et al.*, 1997(a)], dans le modèle de transport des gaz dans le névé, n'est pas encore opérationnelle ; ceci est dû à la non-linéarité du modèle direct dans le cas des isotopes.

C'est pourquoi une approche type Monte-Carlo, développée et décrite par [Aballain, 2002] et [Bräunlich *et al.*, 2001], est utilisée ; une gamme étendue de scénarii hypothétiques -

scénarii isotopiques atmosphériques - est testée en utilisant le modèle de transport des gaz dans le névé, en mode direct. Cette méthode permet de tester des milliers de scénarii, de retenir uniquement ceux reproduisant le profil d'évolution isotopique obtenu expérimentalement dans le névé et d'obtenir *in fine*, l'évolution de la composition isotopique du gaz considéré dans l'atmosphère.

La genèse des scénarii est effectuée selon deux formes : fonction exponentielle et fonction polynomiale du troisième degré.

II-2-5-1 Fonction exponentielle

L'évolution de la concentration des gaz étudiés, méthane et protoxyde d'azote, est exponentielle, comme l'indiquent les graphes dans le chapitre I. Il semble alors cohérent de supputer une évolution exponentielle de la composition isotopique de ces mêmes gaz. C'est pourquoi une telle fonction a été testée afin de reconstruire l'évolution isotopique de ces gaz dans l'atmosphère au cours du temps.

Les scénarii sont générés en remontant dans le temps, d'un pas de 0.2 an, depuis une année t_0 correspondant à l'année de prélèvement, selon une fonction exponentielle de la forme :

$$\delta X(t) = a_0 + b \times [\exp(c \times (t - t_f)) - 1] \quad (\text{II-7})$$

avec, a_0 , constante au temps t_0 , date de prélèvement, et fonction de b et c

b et c , paramètres libres

t_f , temps correspondant au dernier point du scénario (par exemple, si le scénario est reconstruit de 2001 à 1800, t_f est égal à 1800)

Ainsi, les paramètres fixés *a priori* sont t_f - la date correspondant au dernier point du scénario - t_0 , la date de départ (prélèvement), la composition isotopique du gaz à t_0 , l'évolution de la concentration du gaz dans l'atmosphère sur une période donnée (de t_0 à t_0-x ans), le profil isotopique du gaz mesuré dans le névé et la gamme de variation des scénarii reconstruits, tandis que les paramètres libres sont b et c . Il est en outre possible de contraindre

le modèle en lui imposant une évolution atmosphérique de la composition isotopique du gaz considéré, connue d'après les études existantes.

La validité de chaque scénario testé est évaluée par le test du χ^2 (imposé pour chaque cas traité – cf chapitre IV), à travers l'accord entre le profil modélisé et le profil mesuré :

$$\chi^2 = [(\delta X)_{\text{mesuré}} - (\delta X)_{\text{testé}}]^2 \quad (\text{II-8})$$

D'autre part, un meilleur scénario, conduisant à la meilleure reproduction du profil mesuré, peut être déterminé ; une fonction erreur est alors définie :

$$E = \sum \sqrt{[(\delta X)_{\text{mesuré}} - (\delta X)_{\text{testé}}]^2} \quad (\text{II-9})$$

Ainsi, la sortie du modèle donne accès à une enveloppe de scénarii acceptés et à un meilleur scénario de l'évolution de la composition isotopique du gaz considéré dans l'atmosphère. Afin d'aboutir à ces profils, 1500 scénarii sont testés.

II-2-5-2 Polynôme du troisième degré

La fonction polynomiale du 3^e degré permet de construire des courbes suffisamment complexes et offre un large champ de scénarii possibles tout en restant plausible en terme d'évolution isotopique des gaz traces étudiés, méthane et protoxyde d'azote, dans l'atmosphère. Elle permet en outre de reproduire des changements de pente que la fonction exponentielle ne peut construire.

Les scénarii sont générés en remontant dans le temps, d'un pas de 0.2 an, depuis une année t_0 correspondant à l'année de prélèvement, selon un polynôme du 3^e degré de la forme :

$$\delta X(t) = \delta X(t_0) + a \times t^3 + b \times t^2 + c \times t \quad (\text{II-10})$$

avec, δX la composition isotopique d'un gaz trace

t le temps compté à rebours depuis l'année t_0

a, b, c les paramètres libres du modèle

Les entrées et les sorties du modèle sont identiques au cas précédent utilisant la fonction exponentielle ; seule la fonction utilisée pour représenter au mieux l'évolution de la composition isotopique du gaz change.

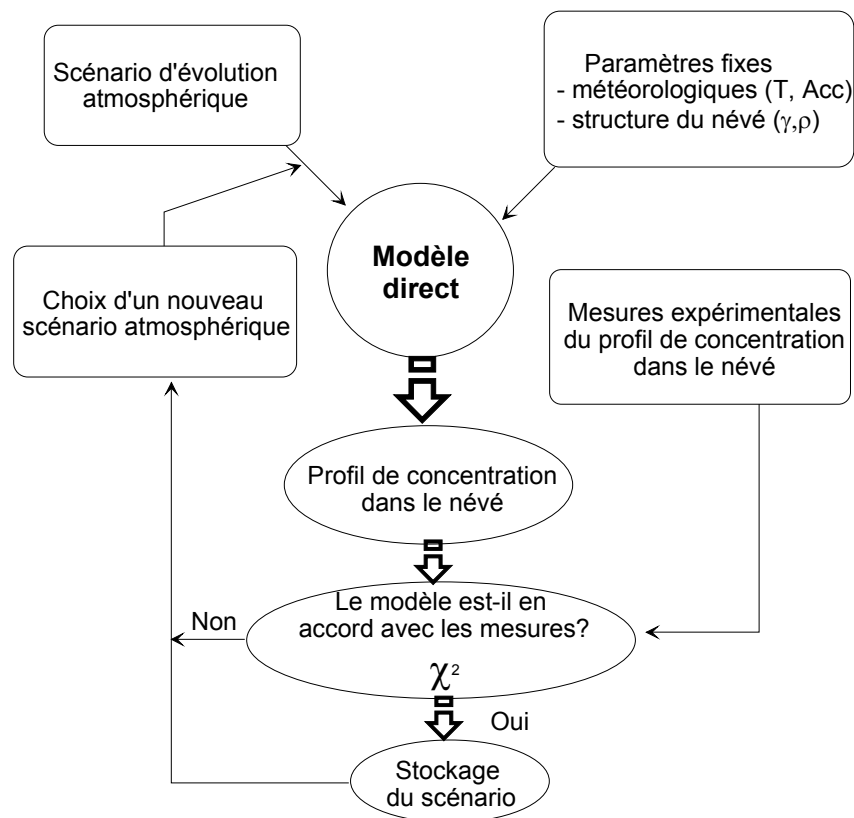


Figure II-5 : Représentation schématisée de la reconstruction temporelle par la méthode de Monte-Carlo.

Une fois les scénarii reconstruits, il est nécessaire de déterminer à partir de quelle année les mesures dans le névé sont réellement contraintes par l'historique atmosphérique du gaz ou de ses isotopes.

II-2-6 Validité des scénarii dans le temps

Comme décrit dans le paragraphe II-1-3, il est impossible de faire correspondre à une profondeur du névé un moment t précis. Il est en revanche possible d'avoir accès à une distribution en âge pour une profondeur donnée. Cette distribution est obtenue grâce aux fonctions de transfert utilisées dans le modèle inverse et constitue l'une des sorties de ce

modèle [Rommelaere et al., 1997(a)]. Ces fonctions de transfert définissent entièrement la réponse du névé à n'importe quel gaz donné (et quelle que soit la concentration atmosphérique de ce gaz). Les coefficients des matrices dépendent du profil de diffusivité effective, des paramètres de structure du névé, de la masse molaire des gaz, de la température du névé et de l'accumulation en surface. Cependant, l'étalement de ces courbes rend difficile la lecture et la compréhension de l'âge moyen du gaz à une certaine profondeur. D'autre part, l'interprétation de cette distribution se fait selon un mode binaire : si les scénarii reconstruits sont jugés fiables à 100% (valeur 1), ils sont conservés, sinon (valeur 0), ils sont rejetés. Une partie de l'information est alors perdue.

C'est pourquoi [Aballain, 2002] a choisi d'inverser ces courbes ; au lieu de déterminer la distribution en âge pour une profondeur donnée, il est possible d'avoir accès à la distribution en profondeur pour une classe d'âge donnée. Il devient alors possible de présenter les scénarii en leur accordant un degré de confiance quantifié, entre 0 et 100%. En pratique, cela revient à évaluer quelle proportion du gaz d'une année t est effectivement présente dans le névé, à une certaine profondeur. En d'autres termes, il est possible de connaître dans quelles proportions les données mesurées dans le névé peuvent contraindre le scénario atmosphérique obtenu.

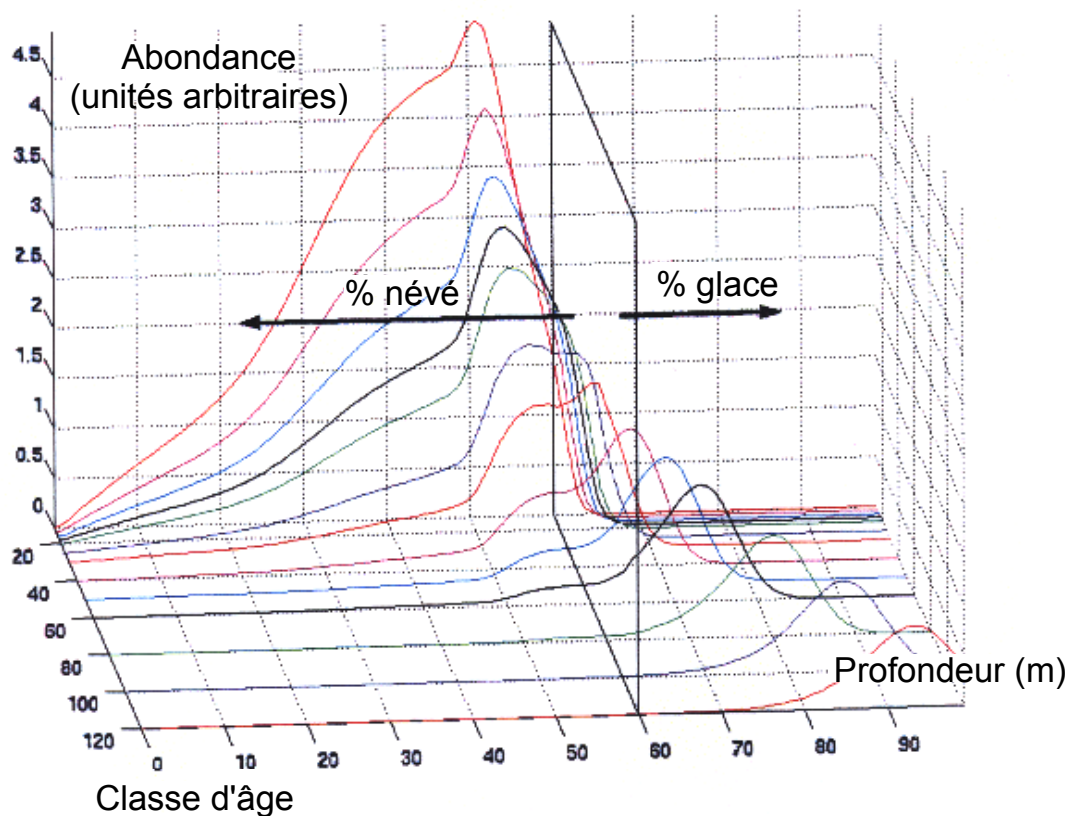


Figure II-6 : Distribution en profondeur de diverses classes d'âge de méthane dans le névé de Devon Island (75°N, 82°W - transition névé-glace 60m). Source : [Aballain, 2002].

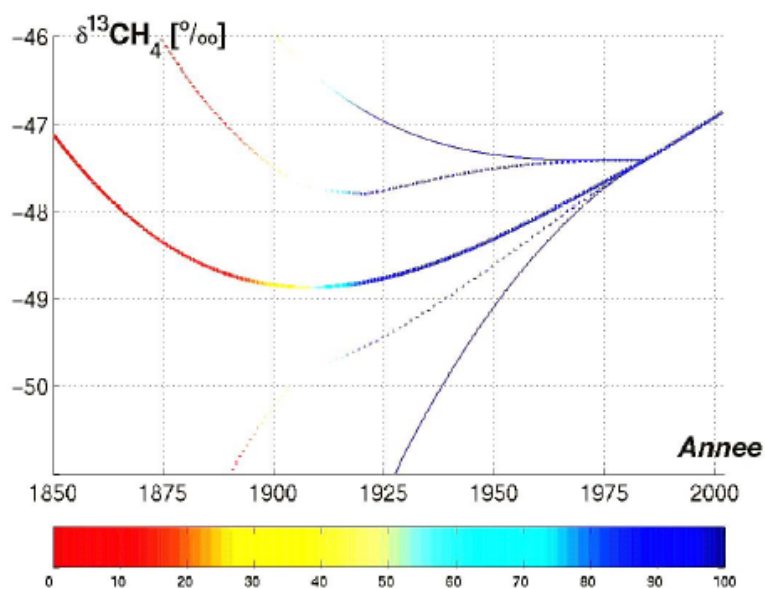


Figure II-7 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Pôle Sud.

- Le trait plein indique le meilleur scénario
- Les traits en pointillés indiquent l'enveloppe de scénarii acceptés
- Les traits fins indiquent l'enveloppe de scénarii testés
- L'échelle de couleur indique dans quelle proportion les scénarii sont contraints par les mesures expérimentales. Par exemple, en 2000, 100% du scénario est contraint par les mesures (ou le scénario est fiable à 100%) ; en 1900, 30% du scénario est contraint par les mesures (ou le scénario est fiable à 30%)

II-3 La Glace

La transition névé-glace, atteinte à partir d'une densité de 0.8, correspond à la zone de fermeture des pores. En-dessous de cette zone, la glace est imperméable à l'air au sens macroscopique, polycristalline et contient des bulles d'air, mais également une variété d'inclusions chimiques. Le rapport de mélange et la composition isotopique des gaz cessent alors de subir une influence extérieure et donc, cessent d'évoluer au cours du temps.

II-3-1 Piégeage du gaz

Comme décrit précédemment, les molécules de gaz (pour un même gaz et pour différents gaz) sont transportées vers le fond du névé à des vitesses différentes, à cause des nombreux phénomènes se produisant au sein du névé (diffusions gravitationnelle, moléculaire, etc...). La première conséquence de ce transport est que, à une profondeur donnée, et *a fortiori* à la transition névé-glace, l'âge d'un gaz suit une distribution ; la deuxième conséquence est que l'âge du gaz est plus jeune que l'âge de la glace qui l'entoure.

D'autre part, le processus de piégeage du gaz lors de la fermeture des pores se produit sur plusieurs mètres. Cette fermeture progressive des pores introduit une différence supplémentaire entre l'âge du gaz et l'âge de la glace environnante ; elle introduit en outre un lissage supplémentaire du signal atmosphérique [Schwander and Stauffer, 1984].

Ainsi, ces deux phénomènes expliquent la différence d'âge entre le gaz et la glace à la même profondeur. Cette différence est appelée « **delta-âge** ». La détermination de ce delta-âge, qui dépend principalement de la température annuelle moyenne et de l'accumulation en surface, permet de calculer l'âge du gaz piégé dans la glace. Les calculs de l'âge de la glace et de l'âge du gaz à la fermeture des pores font appel à un modèle dynamique de densification et un modèle de diffusion des gaz dans le névé, respectivement.

II-3-2 Age du gaz

II-3-2-1 Age de la glace à la fermeture des pores

En partant de l'hypothèse que toutes les bulles se forment à une même densité connue - densité de la fermeture ρ_f - spécifique à chaque site, la détermination de l'âge de la glace à

ρ_f peut s'effectuer grâce à l'évolution du profil de densité sur toute la profondeur du névé, ainsi qu'à la valeur de l'accumulation en surface. Le profil de densité est déterminé soit par le modèle dynamique de densification [Barnola et al., 1991 ; Arnaud, 1997], soit expérimentalement ; il permet ensuite de calculer la charge totale associée à la colonne de névé à ρ_f . En divisant alors par l'accumulation, l'âge de la glace à la fermeture des pores peut alors être déduit :

$$Age_{glace} = \frac{\int_0^{Z_f} \rho(z) dz}{accumulation_{surf}} \quad (II-11)$$

avec, Z_f , profondeur de la zone de fermeture (m)

$\rho(z)$, densité à la profondeur z (kg.m^{-3})

$accumulation_{surf}$, accumulation en surface ($\text{kg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)

II-3-2-2 Age du gaz à la fermeture des pores

La distribution en âge du gaz dans le névé est obtenue grâce au modèle de diffusion décrit dans le paragraphe II-2. La distribution correspondant à la transition névé-glace permet d'avoir accès, d'une part à l'âge du gaz au maximum de la fonction, d'autre part à son âge moyen. Nous considérons l'âge du gaz à la fermeture des pores comme égal à l'âge moyen de la distribution calculée par le modèle de diffusion.

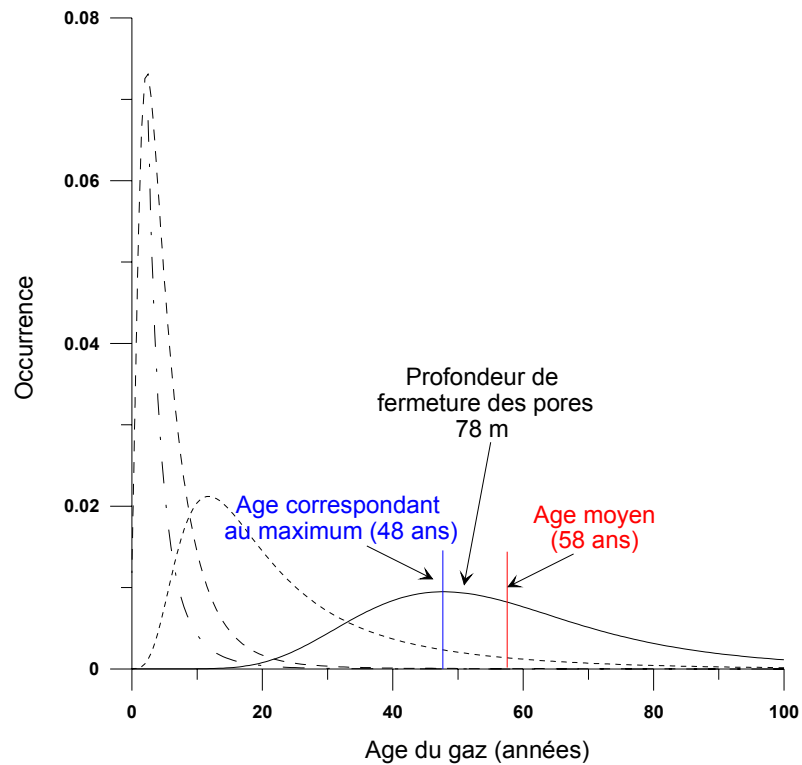


Figure II-8 : Age moyen et âge correspondant au maximum de la fonction de distribution du méthane dans le nêvé de North GRIP.

II-3-2-3 Age du gaz dans la glace

Connaissant l'âge du gaz et l'âge de la glace à la fermeture des pores, il est alors possible de calculer le delta-âge :

$$\Delta \text{âge} = (\text{âge}_{\text{glace}})_f - (\text{âge}_{\text{gaz}})_f \quad (\text{II-12})$$

Il suffit ensuite de soustraire ce delta-âge à l'âge de la glace à une profondeur z , pour obtenir l'âge du gaz à la dite profondeur.

Remarque : l'âge de la glace en-dessous de la fermeture des pores est obtenu grâce à l'accumulation. Cette méthode est valide les cents premiers mètres de glace. Au-delà de cette profondeur, des modèles utilisant entre autre l'amincissement des couches sont utilisés. Nous ne nous trouverons pas dans cette dernière configuration, et utiliserons donc simplement l'accumulation en surface.

II-4 Les sites de prélèvement

Le site idéal de prélèvement serait un site où l'air au fond du névé est ancien et où la résolution temporelle est de bonne qualité. Quels sont alors les sites remplissant ces conditions ?

II-4-1 Choix du site

II-4-1-1 Air ancien

Plus la transition névé-glace est profonde, plus le chemin parcouru par les molécules gazeuses est long et par conséquent plus l'âge des molécules présentes au fond du névé est élevé. Or, la transition névé-glace est fonction de deux paramètres : le profil de densité et la densité à la fermeture des pores, eux-mêmes dépendant de la température moyenne et de l'accumulation annuelle en surface [Raynaud and Lebel, 1979 ; Barnola et al., 1991].

Une diminution de la **température** moyenne entraîne une diminution de la vitesse de densification ; ainsi la zone de fermeture des pores, est plus profonde dans les sites froids, caractérisés par une densité à la fermeture plus élevée [Arnaud, 1997].

Pour une même température et à profondeur équivalente, la neige d'un site à haute **accumulation** est plus jeune que celle d'un site à faible accumulation ; sa densité est donc plus faible et la zone de fermeture des pores est alors plus profonde.

Ainsi, l'obtention d'une fenêtre temporelle étendue nécessiterait l'étude d'un site très froid présentant une forte accumulation. Malheureusement, ces deux conditions ne peuvent généralement pas être remplies simultanément : en effet, plus la température moyenne d'un site est basse, plus l'accumulation sur ce site est faible.

II-4-1-2 Bonne résolution temporelle

Une bonne résolution temporelle peut être obtenue lorsque l'accumulation en surface est élevée. En outre, plus le site est froid, meilleure est la préservation de l'enregistrement gazeux [Schwander and Stauffer, 1984 ; Schwander, 1989]. Ainsi, nous retrouvons les mêmes conditions que pour obtenir de l'air ancien, avec le même défaut qu'elles ne peuvent être remplies simultanément.

Une bonne résolution temporelle peut également être obtenue lorsque la distribution en âge est étroite. Cette dernière condition peut être remplie si la diffusion dans le névé est restreinte, à cause, par exemple de la présence de couches de fusion isolantes. Cependant les couches de fusion rendent difficiles les diverses analyses. En effet, lors de la fusion, les différents composés présents dans la glace ou dans l'air piégé peuvent subir des réactions chimiques ou migrer dans les couches inférieures ou supérieures. Le traitement des données devient alors extrêmement complexe, de même que la modélisation puisque le névé n'est alors plus stationnaire.

Finalement, afin de choisir le site le plus adapté au prélèvement d'air du névé, il serait nécessaire de parvenir à un compromis entre une température moyenne faible et une accumulation en surface élevée. Néanmoins, la logistique ainsi que les moyens financiers ont une influence primordiale sur le choix du site de prélèvement. D'autre part, le choix d'un site de forage profond a, jusqu'à présent et de manière générale, guidé le choix du site de prélèvement d'air du névé, opération récente au regard des opérations de forage profond. Les critères de choix de ces deux opérations pouvant différer, les conditions optimum au prélèvement d'air ne sont pas obligatoirement remplies.

Dans le cadre de cette étude, l'air analysé a été prélevé sur les deux hémisphères : à NGRIP, au Groenland, et à Berkner Island et Pôle Sud en Antarctique. Les positions et caractéristiques de ces sites sont regroupées dans le tableau *II-1*.

II-4-2 Sites étudiés

II-4-2-1 Hémisphère Nord : North GRIP

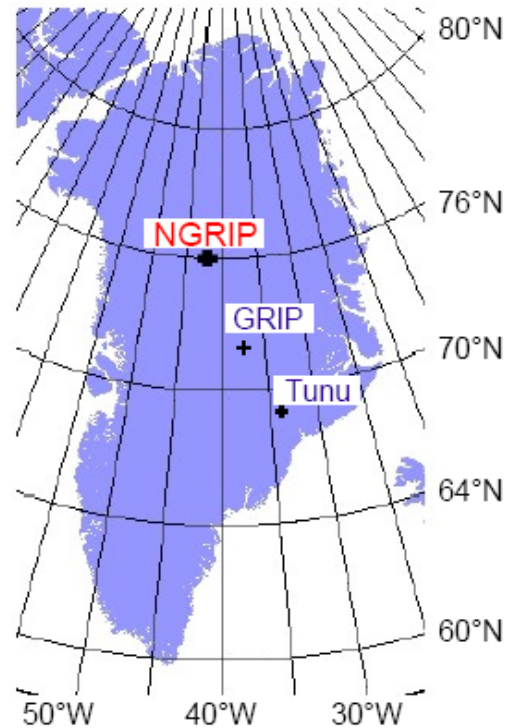


Figure II-9 : Carte du Groenland

Différents sites en Arctique ont été le lieu de prélèvement d'air dans le névé. Ainsi, les prélèvements réalisés dans les sites de Summit (GRIP, Greenland Ice core Project - [Schwander *et al.*, 1993(b)]), Tunu [Butler *et al.*, 1999], au Groenland, ou Devon Island [Sturges, 2000] dans l'Arctique canadien ont permis d'étudier l'évolution de nombreux gaz traces atmosphériques tels que le méthane, le protoxyde d'azote, les chlorofluorocarbures, le monoxyde de carbone, etc..., par la mesure de leur rapport de mélange et de leur composition isotopique. Il est cependant nécessaire d'ajouter une nuance à l'étude de Devon Island puisque ce site est soumis à la fusion estivale, impliquant alors les phénomènes précédemment cités.

Le site de North GRIP (North Greenland Ice core Project) se situe sur un dôme à environ 3000 m d'altitude. Il est donc extrêmement intéressant pour un forage profond, dans l'optique de carotter de la glace très ancienne. D'autre part, c'est un site froid avec une accumulation en surface élevée. Ces caractéristiques font donc de NGRIP l'un des sites de

l'hémisphère nord idéaux pour le prélèvement d'air piégé dans le névé et la glace. L'intérêt d'un forage profond a motivé en outre le choix de ce site.

Le prélèvement d'air du névé de NGRIP a eu lieu dans le cadre du programme européen CRYOSTAT (défini dans l'introduction) pendant la saison 2001. L'équipe en charge de ce prélèvement était composée de Jakob Schwander pour le prélèvement d'air (Université de Berne- UNIBE), Steffen B. Hansen, Anders M. Svensson, et Trevor Popp pour le forage. Le carottier faible profondeur était un carottier danois (Danish Polar Center), tandis que le manchon a été fabriqué à l'UNIBE et les pompes ont été fournies par le Max Planck Institut de Mayence (Carl Brenninkmeijer). Pour le LGGE, 15 échantillons ont été prélevés dans des bouteilles SILCOCANS (récipients en aluminium recouvert à l'intérieur de silice, inerte) de 3 l jusqu'à 3 bars, depuis la surface jusqu'à la transition névé-glace à 78 m. Avant leur remplissage, les récipients ont été balayés par deux fois 2 bars de l'air prélevé afin d'équilibrer le gaz ; d'autre part, l'utilisation d'un piège de perchlorate de magnésium (MgClO_4) en amont de la bouteille a permis d'éliminer l'eau présente dans l'air prélevé. L'échantillonnage a eu lieu sous contrôle d'un analyseur infra-rouge de CO_2 et H_2O , LICOR, afin de s'assurer de la non-contamination de l'air prélevé.

II-4-2-2 Hémisphère Sud : Berkner Island et Pôle Sud

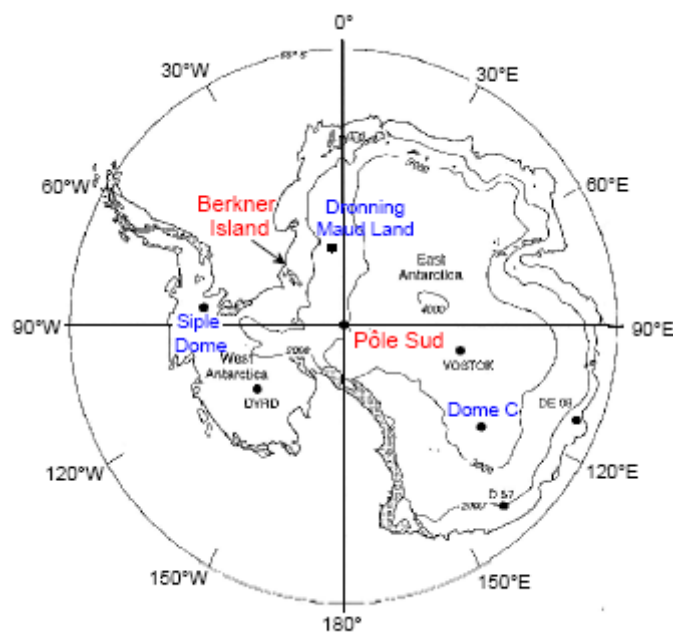


Figure II-10 : Carte de l'Antarctique

Des prélèvements d'air du névé en Antarctique ont eu lieu dans différents sites tels que Siple Dome [Schwander and Stauffer, 1984], Dôme C [Sturges, 2000] ou encore Dronning Maud Land [Sturges, 2000]. A l'instar des sites Arctique, ils ont permis l'étude de l'évolution de nombreux gaz traces atmosphériques. L'intérêt d'analyser de l'air prélevé dans les deux hémisphères réside dans la possibilité d'établir une comparaison, entre chaque hémisphère, de l'évolution et du comportement de ces gaz.

✓ *Berkner Island*

L'île de Berkner (site moyennement froid) est située dans la mer de Wedell, dans le secteur Atlantique de l'Antarctique et est entourée par un glacier flottant (Ronne Ice Shelf). L'étude de ce site sous influence océanique offre l'opportunité d'une comparaison avec d'autres sites antarctiques, influencés par des masses d'air différentes ; ces masses d'air peuvent être océaniques (Pacifique) ou continentales. *In fine*, cette comparaison peut permettre de tester l'uniformité des signaux atmosphériques dans l'hémisphère sud.

Il faut également noter que le prélèvement d'air du névé a été motivé par le programme de forage jusqu'au socle rocheux de l'île.

L'échantillonnage d'air du névé de Berkner Island a eu lieu dans le cadre du programme européen CRYOSTAT pendant la saison 2002-2003. L'équipe en charge du prélèvement était composée de Robert Mulvaney, Geneviève Littot, Trevor McCormack et Dave Ellis du British Antarctic Survey (BAS) et de Olivier Alemany et moi-même, du LGGE. Le carottier faible profondeur a été fourni par le BAS, le manchon par le LGGE et les pompes par le MPI de Mayence. Pour le LGGE, 20 échantillons ont été prélevés dans des SILCOCANS de 3 l jusqu'à 3 bars, selon les mêmes procédures que celles employées à North GRIP, à savoir : deux purges à 2 bars, l'utilisation d'un piège de MgClO_4 , et le contrôle du prélèvement par l'intermédiaire d'un LICOR.

✓ *Pôle Sud*

Du fait des conditions climatiques qui y règnent, le site de Pôle Sud possède la particularité attrayante de présenter la transition névé-glace la plus profonde de tous les sites de prélèvement d'air du névé. Cette caractéristique offre la possibilité d'analyser l'air

interstitiel sur une très large fenêtre temporelle, conduisant alors à un âge inhabituellement élevé.

Deux expéditions ont été réalisées à Pôle Sud, sous l'égide de la NOAA, grâce au soutien financier de la NSF (National Science Foundation) et du NIGEC (National Institutes of Global Environmental Change). La première expédition a eu lieu en janvier 1995 où deux trous ont été forés et échantillonnés à 30 profondeurs différentes. Les membres de l'expédition étaient T. Sowers, M. Bender, M. Battle et D. Giles et J. Kyne pour le forage. La deuxième expédition a eu lieu en janvier 2001 où deux trous supplémentaires ont été forés et échantillonnés à 16 profondeurs différentes. M. Battle et J. Butler ont participé au prélèvement d'air. Pour les deux campagnes, l'air a été prélevé, à travers un piège à eau de MgClO_4 , dans des bouteilles en verre de 2.5 l à 4 bars. Un carottier faible profondeur, un manchon et un système de pompes ont été utilisés pour le forage et prélèvement (M. Bender, Princeton).

Site	Latitude Longitude	Altitude (m)	Température Moyenne (°C)	Profondeur de transition (m)	Taux d'accumulation (cmWE.an ⁻¹)	Dates de prélèvement
NGRIP	75°N, 42°W	2975	-31	78	20	juin 2001
Berkner Island	79°S, 45°W	900	-26	64	13	janvier 2003
Pôle Sud	90°S, 0	2837	-49	123	8	janvier 1995 janvier 2001

Tableau II-1: Caractéristiques des sites de prélèvement d'air utilisés dans cette étude.

CHAPITRE III Système expérimental

III-1 Prélèvement de l'air du névé

La mesure des rapports de mélange et de la composition isotopique des gaz traces, requiert un degré élevé de précision. La garantie d'obtenir des résultats justes et précis débute dès la première étape, à savoir le prélèvement de l'air présent dans le névé. La même technique d'extraction a été appliquée aux deux sites d'échantillonnage décrits dans le chapitre précédent. La première description du dispositif mis en œuvre a été publiée par [Schwander *et al.*, 1993].

III-1-1 Pompage d'air

Un trou est d'abord foré dans le névé jusqu'à la profondeur d'échantillonnage déterminée, grâce à un carottier électromécanique. La profondeur forée lors de chaque passe est de 1 m.



Figure III-1 : carottier électromécanique et manchon utilisés pour le forage et le prélèvement d'air dans le névé, lors de la mission réalisée à Berkner Island (Antarctique).

Un manchon en caoutchouc naturel extrudé est immédiatement descendu dans le trou foré. Ce manchon de 5 m de longueur, de 127 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur est monté sur deux têtes en aluminium grâce à des « colliers » en inox. Ces deux têtes sont de même diamètre que celui du carottier. La tête « supérieure » permet la connexion d'un tube de purge, d'un tube de gonflage et d'un tube de prélèvement. Les tubes de purge et de gonflage sont en plastique PFA, de diamètre 3/8 de pouce et 1/4 de pouce respectivement, tandis que le tube de prélèvement est en plastique renforcé d'une feuille d'aluminium DEKABON, de diamètre 1/4 de pouce. Les connections sont réalisées grâce à des raccords de type SWAGELOCK. En outre, la tête supérieure est reliée au câble de traction de l'ensemble. Les tubes de purge et de prélèvement traversent le manchon pour ressortir de quelques centimètres de la tête inférieure. Une fois le manchon introduit, il est gonflé par l'intermédiaire d'une pompe à diaphragme deux-temps comportant un système de vannes de contrôle, jusqu'à une pression d'environ 0.45 bars ; ses parois sont alors hermétiquement plaquées contre les parois du trou.

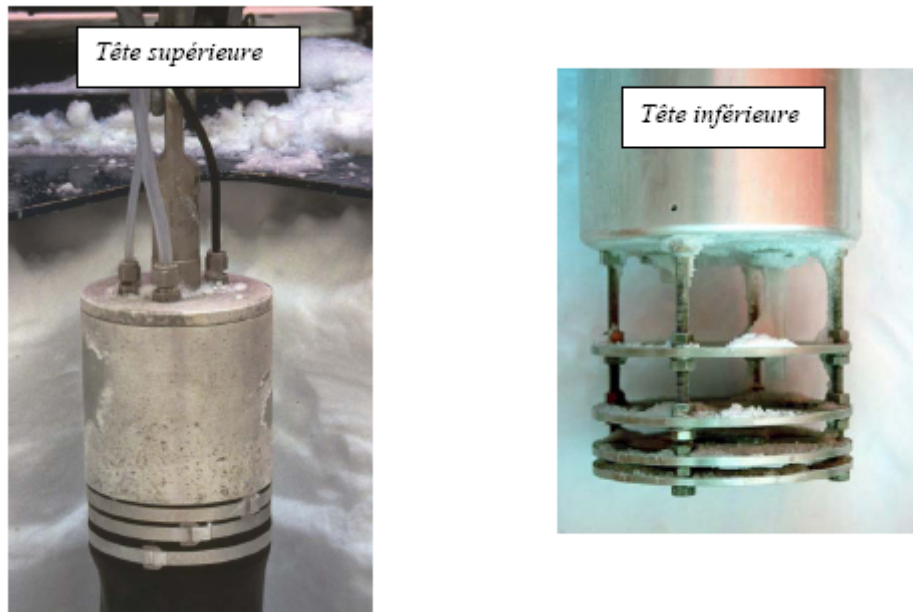


Figure III-2 : Têtes « supérieure » et « inférieure » connectées au manchon.

Le pompage de l'air présent dans le névé peut ainsi avoir lieu. Néanmoins, l'air pompé durant les premières minutes est contaminé par l'air de surface introduit lors du forage. Il s'agit donc de purger cet air contaminé jusqu'à ne pomper que l'air issu du névé à la profondeur forée. Afin de contrôler la qualité de l'air pompé, la concentration en CO_2 de l'air purgé est suivie en temps réel par un analyseur infrarouge de CO_2 et H_2O (LICOR 7000). Le manchon est considéré étanche et l'air provenant de la surface est supposé purgé, lorsque le niveau de CO_2 devient stable. En effet, du fait de son évolution temporelle dans l'atmosphère, la concentration de l'air en CO_2 est plus élevée à la surface qu'en profondeur. Au cours de cette phase de purge, le taux de CO_2 se stabilise au niveau de l'air interstitiel provenant des couches qui avoisinent le fond du trou de forage. Une éventuelle perte d'étanchéité du manchon peut ainsi être repérée par une variation du taux de CO_2 .

C'est une fois que l'air de surface est purgé que la collecte de l'échantillon peut commencer.

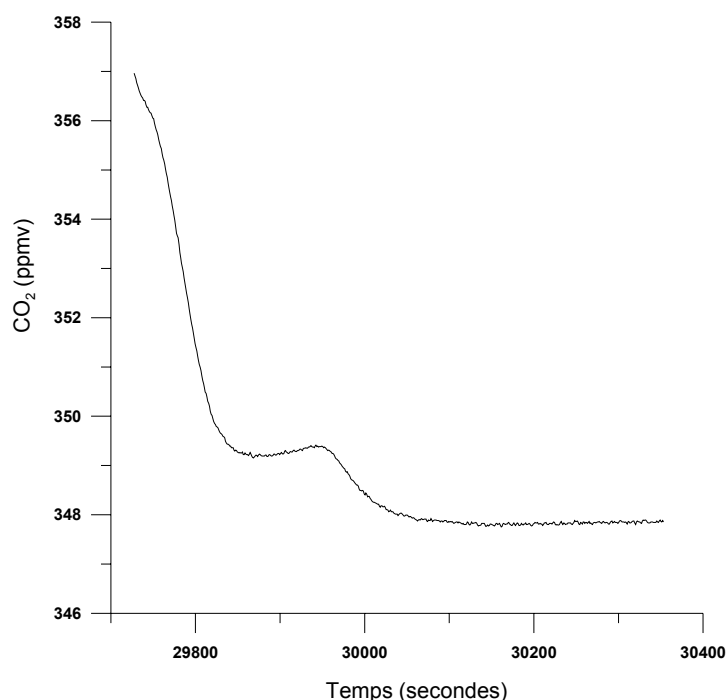


Figure III-3 : Niveau de CO₂ mesuré par le LICOR à 52 m de profondeur. Le plateau central correspond à la plage de pompage de l'échantillon.

III-1-2 Echantillonnage

L'extrémité du tube DEKABON d'échantillonnage est située quelques centimètres plus bas que celle du tube de purge afin d'éviter toute contamination provenant du manchon lui-même. Ainsi, la pompe à diaphragme permet de prélever l'air *via* le tube DEKABON à un faible débit, et est également utilisée pour purger de façon continue l'air proche du manchon à un débit plus élevé.

Un ensemble de deux ou trois pompes (suivant les bouteilles de prélèvement) est utilisé pour l'échantillonnage. La première pompe Diacom (décrite plus haut) est utilisée pour purger l'air, suivre la concentration en CO₂ et gonfler le manchon. La seconde est une pompe à soufflets deux-temps, Metalcom, et intervient pour échantillonner l'air du névé pour les bouteilles de faibles volumes (5 l maximum, 3 bars maximum). La troisième pompe est une pompe à piston trois-temps, Pistoncom, et est utilisée pour prélever l'air pour les bouteilles de gros volumes (5 à 27 l, 120 bars maximum). Dans ce cas, le tube d'échantillonnage et le tube de purge sont utilisés en parallèle afin d'augmenter le débit de prélèvement (jusqu'à 16 l.min⁻¹). Chaque pompe est équipée d'un système de chauffage permettant de faciliter le démarrage

et d'éviter tout endommagement dû au froid, ainsi que de ventilateurs afin d'éviter une surchauffe des pompes durant le prélèvement.

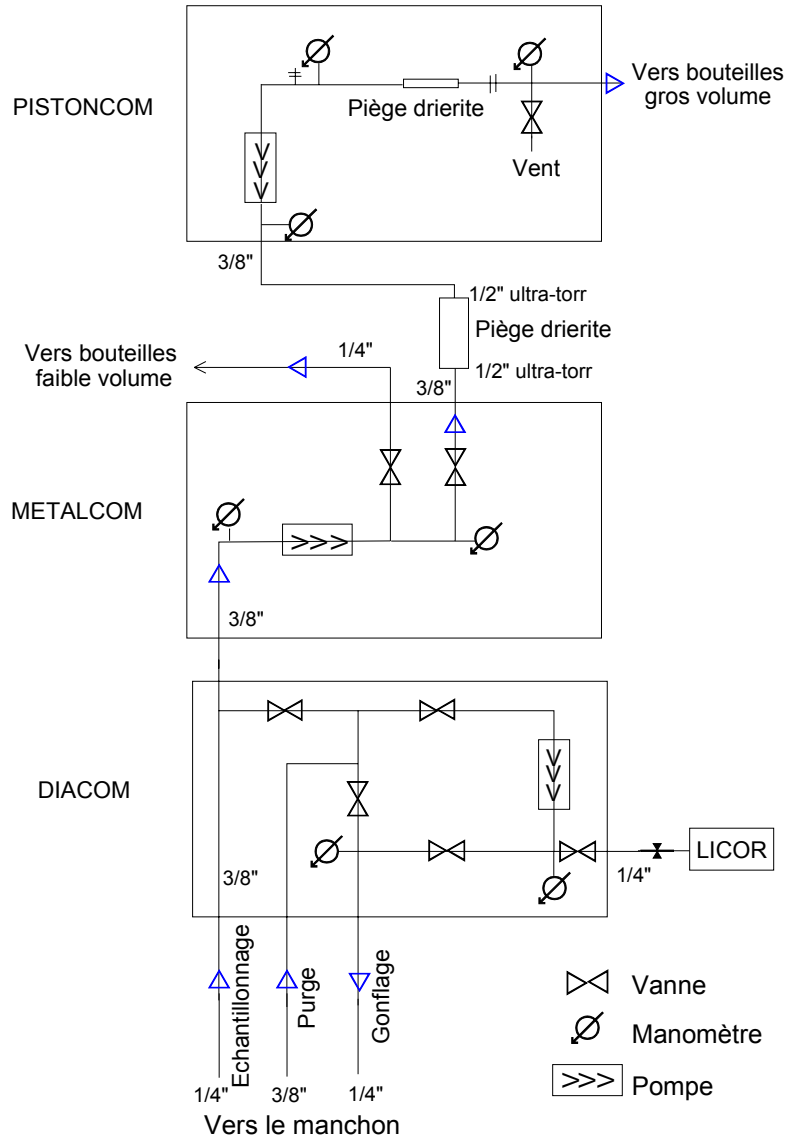


Figure III-4 : Schéma des différentes pompes utilisées pour le prélèvement d'air dans le névé.

Une fois l'air prélevé, le manchon est dégonflé, puis remonté à la surface. Le forage est alors poursuivi plus profondément ; le manchon est ensuite réintroduit puis regonflé pour un nouveau cycle de prélèvement.

L'opération s'arrête lorsqu'il devient impossible d'extraire davantage d'air du névé. La zone de fermeture des pores est alors atteinte.



Figure III-5 : Photo des différentes bouteilles de prélèvement utilisées lors de la mission à Berkner Island (Antarctique).

Il est à noter que l'alimentation des pompes et du carottier est réalisée grâce à un groupe électrogène placé sous le vent du site de forage afin d'éviter toute contamination.

Les échantillons sont ensuite ramenés dans les différents laboratoires où ils seront analysés, pour la mesure des rapports de mélange ou des compositions isotopiques des divers gaz.

III-2 Mesure des rapports de mélange

La méthode employée pour la mesure des rapports de mélange des gaz présents dans la glace a été mise au point au LGGE [Chappellaz, 1990]. Cette méthode, modifiée depuis, a été adaptée à la mesure du rapport de mélange des gaz présents dans le névé.

Le principe de la technique employée est d'introduire l'échantillon dans la ligne maintenue sous vide, de séparer les différents constituants à analyser (CH_4 , CO_2 et N_2O) par chromatographie en phase gazeuse, et de quantifier ces constituants grâce à différents détecteurs.

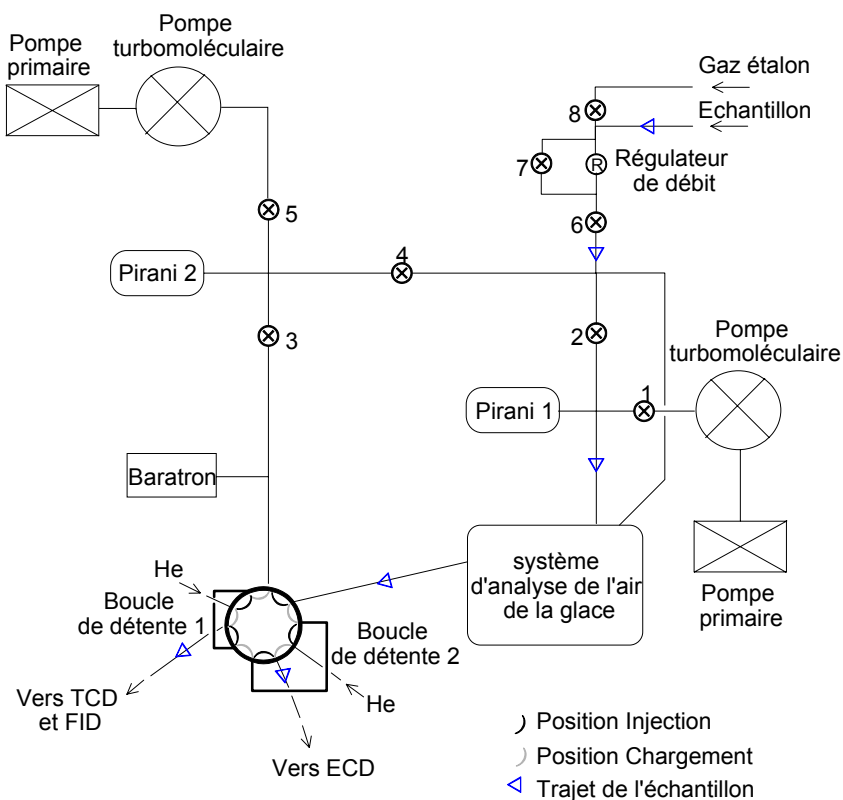


Figure III-6: Représentation schématique de la ligne de mesure des rapports de mélange du CH_4 , CO_2 et N_2O .

III-2-1 Séparation

Le vide, de l'ordre de 10^{-4} mbar, est réalisé dans la ligne grâce à un ensemble pompes primaires + pompes turbomoléculaires. Le gaz est injecté à une pression préalablement déterminée et mesurée grâce à un capteur baratron.

Une fois l'équilibre de pression atteint dans les boucles de détente 1 et 2, la vanne 10 voies est basculée (position « injection »). Via le gaz vecteur (hélium purté 99.9995%), le gaz est transféré de la première boucle vers un premier chromatographe. Une colonne Porapak N de longueur 3 m et diamètre interne $1/8^{\text{e}}$ de pouce, est utilisée pour la séparation du CH_4 du CO_2 et de l'air sec ($\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{Ar}$).

Simultanément, le gaz de la deuxième boucle de détente est transféré vers un deuxième chromatographe où le N_2O est séparé de l'air par une colonne Carboxen-1000, de longueur 50 cm et de diamètre interne $1/8^{\text{e}}$ de pouce.

La température nécessaire à une séparation optimale des différents composés est 65°C .

III-2-2 Quantification

Le gaz issu de la colonne Porapak N est ensuite transféré en direction d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) permettant la quantification de l'air sec, c'est-à-dire, l'ensemble azote+oxygène+argon, ainsi que du CO₂. Le principe de ce détecteur consiste à comparer la conductibilité thermique du gaz vecteur pur à celle des mélanges solutés - gaz vecteur qui sortent de la colonne à un instant donné. Les variations de conductibilité thermique sont détectées en mesurant les variations de température d'un fil métallique parcouru par un courant d'intensité constante, engendrées par le passage des gaz.

Du TCD, le gaz est transféré en direction d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) permettant la quantification du CH₄. Le principe de ce détecteur repose sur la modification de la production ionique d'un éluant gazeux lors de son passage dans une flamme d'hydrogène dont la combustion est réalisée à l'air. La variation de l'intensité produite par les ions collectés par deux électrodes permet de déterminer la quantité de gaz qui a traversé la flamme. Ce détecteur est très sensible aux hydrocarbures c'est pourquoi il est utilisé pour la détermination de la quantité de CH₄.

Le gaz issu du deuxième chromatographe est dirigé vers un détecteur à électroconductivité (ECD) où le N₂O est quantifié. La technique employée est de grande sensibilité pour les composés électronégatifs tels que les dérivés halogénés, cyanés ou nitrés. Le principe consiste à mesurer l'électronégativité du gaz passant entre une source radioactive (nickel-63) et une cathode. En absence de gaz, les rayonnements bêta émis par la source radioactive sont attirés par la cathode, créant alors un courant continu détectable. Lorsqu'un gaz entre dans cette chambre, son électronégativité va plus ou moins perturber ce courant et le composé est alors détecté par une baisse du courant à l'électrode. Un gaz vecteur contenant du CH₄ est généralement utilisé. Dans le cas présent, de l'hélium avec un mélange argon-méthane (95% - 5%), en « make-up » (introduction entre la colonne et le détecteur) est employé. La température du détecteur s'élève à 380°C. Néanmoins, malgré de nombreuses améliorations apportées à la détection du protoxyde d'azote, la précision et la fiabilité du système demeurent insuffisantes pour l'analyse de ce gaz. Les valeurs de rapport de mélange obtenues ne seront donc pas exploitées.

III-2-3 Intégration

Les détecteurs des deux chromatographes sont connectés à deux intégrateurs qui permettent de visualiser les chromatogrammes et de mesurer la surface et la hauteurs des pics d'air, de CO₂, de CH₄ et de N₂O, proportionnelles à la quantité de gaz injecté.

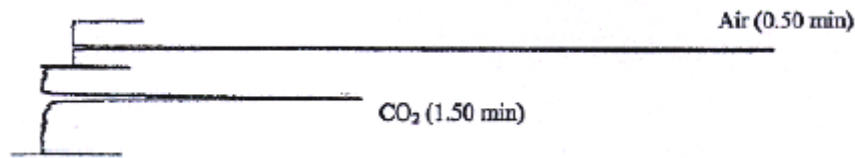


Figure III-7 : Exemple d'un chromatogramme.

Une phase d'injection du gaz étalon a lieu avant chaque séance de mesure d'un échantillon d'air du névé. Pour chaque injection, la surface des pics de chaque gaz (air, CO₂ et CH₄) est intégrée. L'équation de la courbe d'étalonnage est alors obtenue dans la gamme de pression choisie (entre 75 et 130 mb) ; elle est de la forme :

$$\ln Y = a \ln X + b \quad (\text{III-1})$$

Avec Y , surface du pic CO₂ ou CH₄ de l'étalon

X , surface du pic d'air

a et b , les coefficients de l'équation

soit,

$$\ln(S_{\text{gaz}})_{\text{étalon}} = a \ln(S_{\text{air}})_{\text{étalon}} + b \quad (\text{III-2})$$

ainsi, l'équation de la surface du pic d'air en fonction de la surface du pic de gaz est :

$$S_{\text{air}} = \left(\frac{S_{\text{gaz}}}{e^b} \right)^{1/a} \quad (\text{III-3})$$

Si nous considérons l'échantillon, nous obtenons alors la surface du pic d'air équivalente à la surface du pic du gaz étudié, en fonction de la surface du pic de gaz étudié :

$$(S_{\text{aireq}})_{\text{éch}} = \left(\frac{S_{\text{gaz}}}{e^b} \right)^{1/a}_{\text{éch}} \quad (\text{III-4})$$

Nous avons la même relation avec le gaz étalon :

$$(S_{air})_{étalon} = \left(\frac{S_{gaz}}{e^b} \right)^{1/a} \quad (III-5)$$

Finalement, nous avons la relation exprimant la concentration du gaz dans l'échantillon :

$$C_{éch} = \frac{(S_{airéq})_{éch}}{(S_{air})_{étalon}} \times C_{étalon} \quad (III-6)$$

Avec,

$(S_{airéq})_{éch}$ et $(S_{air})_{étalon}$, définis dans les équations III-4 et III-5 respectivement

$$\begin{aligned} (C_{CO_2})_{étalon} &= 339.02 \text{ ppm} \\ (C_{CH_4})_{étalon} &= 1583.9 \text{ ppb} \end{aligned}$$

Le gaz étalon utilisé, csiro 1612, a été fabriqué et calibré par le Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), en Australie, dans le cadre d'une collaboration entre ce laboratoire et le LGGE [Haan, 1996].

Chaque échantillon est mesuré cinq fois. L'erreur statistique sur la mesure est prise en compte dans l'écart-type de chaque série d'échantillon (1σ). Ainsi, l'erreur sur la valeur moyenne de chaque échantillon correspond à l'écart-type observé sur les réplicats.

L'ensemble de la manipulation est piloté par le logiciel d'automatisation LabView. L'automatisation a été réalisée par J. Chappellaz et C. Bordes en 2000.

III-3 Mesure des rapports isotopiques

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre I, la mesure des rapports de mélange des gaz traces ne suffit pas pour la compréhension de l'évolution de ces gaz au cours du temps. Intervient alors la mesure des rapports isotopiques.

Cependant, l'étude des variations de la composition isotopique des gaz traces dans l'air piégé dans le névé et la glace pose deux difficultés majeures :

- D'une part **la petite taille de l'échantillon** : un kg de glace contient environ 100 cm^3 d'air (conditions standards de température et de pression). Sachant qu'en condition pré-industrielle, le rapport de mélange du CH_4 est de l'ordre de 700 ppbv, cela représente environ $3 \cdot 10^{-9}$ moles de $^{12}\text{CH}_4$ et $3 \cdot 10^{-11}$ moles de $^{13}\text{CH}_4$ par kg de glace. Le rapport de mélange du N_2O en condition pré-industrielle est de l'ordre de 270 ppbv, ce qui représente environ $1 \cdot 10^{-9}$ moles de $^{14}\text{N}_2\text{O}$, $4 \cdot 10^{-12}$ moles de $^{15}\text{N}^{14}\text{NO}$ et $2 \cdot 10^{-12}$ moles de N_2^{18}O , par kg de glace. Le rapport de mélange du CO en condition pré-industrielle peut descendre jusqu'à 50 ppbv, ce qui représente environ $2 \cdot 10^{-10}$ moles de ^{12}CO , $2 \cdot 10^{-12}$ moles de ^{13}CO et $4 \cdot 10^{-13}$ moles de C^{18}O , par kg de glace.
- D'autre part, **la précision** nécessaire à l'interprétation des résultats : l'amplitude des variations isotopiques attendue est de l'ordre de 2 à 3‰, sur les deux cents dernières années.

L'évolution des techniques analytiques a permis de passer outre ces difficultés. Le développement de la chromatographie en phase gazeuse a rendu possible la séparation et l'analyse de nombreux composés, tandis que l'amélioration des techniques de spectrométrie de masse a donné l'opportunité de diminuer les quantités d'échantillon nécessaires à l'analyse, tout en augmentant la sensibilité et précision des mesures.

La technique initialement développée est dite « statique » : une fois la substance prête à être analysée, elle est introduite dans un volume interne au spectromètre de masse, jumeau d'un second volume rempli d'un gaz de référence ; ces deux volumes, couplés à la source ionique par deux tubes capillaires, permettent une mesure relative de l'échantillon. Le rapport isotopique de l'échantillon est alors obtenu par des mesures alternatives d'un volume puis de l'autre. Ce système de « dual-inlet » permet d'obtenir une précision élevée sur les mesures, de l'ordre de 0.05‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$, par exemple. Cependant, il requiert une quantité d'échantillon importante de l'ordre de 1 m^3 d'air, pour l'analyse isotopique du CH_4 . Or, nous avons vu que un kg de glace contient 100 cm^3 d'air ; cette technique n'est donc pas adaptée à l'étude de la composition isotopique de l'air piégé dans les glaces polaires.

Un pas décisif dans l'amélioration de la sensibilité de la technique a été franchi au début des années 80 lorsque la préparation de l'échantillon a été reliée directement à son

analyse dans le spectromètre de masse [Matthews and Hayes, 1978]. Au lieu d'entraîner l'échantillon dans la source ionique par fuite capillaire, celui-ci est entraîné directement dans cette source par le gaz vecteur issu d'un chromatographe. Ceci a été rendu possible grâce au développement de spectromètres capables de supporter un courant de gaz vecteur (hélium) sans sacrifier la sensibilité de l'analyse [Brand, 1996]. Cette technique fonctionnant en flux continu (« Continuous Flow Mass Spectrometry ») a permis de diminuer la quantité d'échantillon nécessaire à l'analyse, de deux ordres de grandeur par rapport à l'analyse en « dual-inlet », tout en conservant une précision suffisante pour l'interprétation des résultats ($\pm 0.2\%$). Dès 1995, cette technique a été appliquée au rapport $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ dans des échantillons d'air d'environ 10 ml [Merritt et al., 1995].

III-3-1 Le méthane

Le système expérimental dédié à l'analyse de la composition isotopique du méthane a été acquis et installé au LGGE en 1997, après une phase de mise au point au CEA/LSCE de 1995 à 1997, en collaboration avec Jean Jouzel et Michel Stievenard.

La technique employée est une technique de spectrométrie de masse sous flux continu d'hélium. Le montage est constitué d'une ligne de pré-concentration, d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) couplé à une interface combustion et d'un spectromètre de masse (IRMS – Isotopic Ratio Mass Spectrometer) Finnigan MAT252.

III-3-1-1 Pré-concentration

Avant son introduction dans le chromatographe, l'échantillon doit être débarrassé de ses constituants majeurs tels que l'azote (N_2), l'oxygène (O_2), l'argon (Ar). En effet, l'interface GC-combustion travaillant sous faible débit d'hélium ($3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), il est impératif d'éliminer ces gaz majoritaires afin d'aboutir à une résolution chromatographique suffisante sur les gaz traces.

L'échantillon est détendu dans une boucle d'échantillonnage sous vide (150 ml). Environ 40 ml d'air sont introduits, ce qui représente entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $7 \cdot 10^{-5}$ ml de CH_4 , suivant la période à laquelle l'air a été prélevé (période actuelle ou pré-industrielle). La boucle de détente est balayée par un flux d'He (pureté 99.9999%) pendant 20 minutes à $70 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Le

gaz est entraîné puis piégé dans une colonne de type Haysep D (80/100 mesh - longueur 20 cm – diamètre intérieur 1.5 mm), plongée dans du pentane à -130°C . Lors de cette étape, le CH_4 ainsi que le CO_2 sont retenus tandis que les gaz majeurs sont rejetés à l'atmosphère. Les tests consistant à définir le temps de balayage, le débit d'hélium ainsi que la température du bain de pentane optimum ont été réalisés et décrits par [Aballain, 2002].

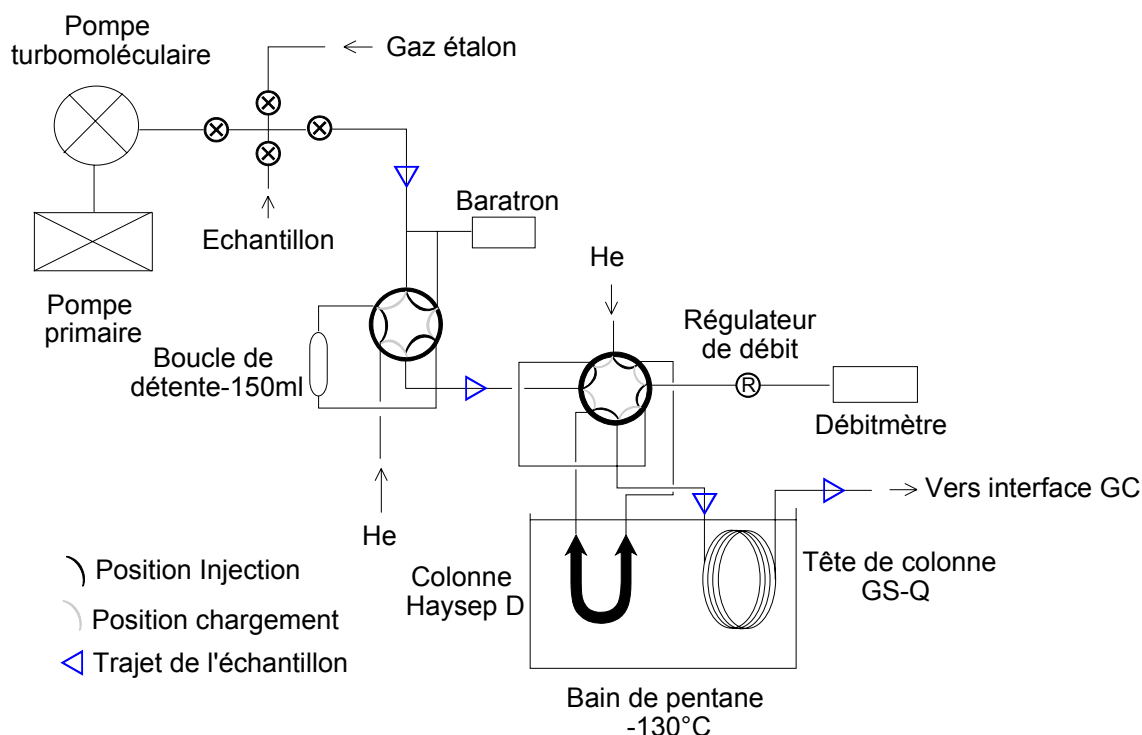


Figure III-8 : Schéma de principe du système expérimental de pré-concentration du CH_4 .

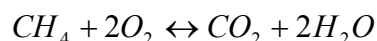
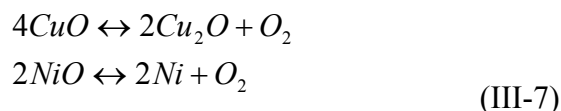
III-3-1-2 Séparation chromatographique

Une fois le CH_4 et le CO_2 isolés du reste des constituants de l'échantillon, il convient de les séparer à l'aide d'une colonne chromatographique capillaire. Le principe de la chromatographie est l'adsorption de molécules ayant une affinité particulière avec la phase stationnaire. Les molécules sont ensuite désorbées à des temps différents suivant leur nature, la nature de la phase stationnaire, la température de la colonne et le débit du gaz vecteur. La colonne employée est une colonne PLOT (Porous Layer Open Tubular) GS-Q en silice fondue de 30 m de longueur et de 0.32 mm de diamètre interne, dont les parois sont tapissées de particules de Porapak Q d'une taille de $10\ \mu\text{m}$ et maintenue à une température de 27°C . La

sortie du CH_4 et du CO_2 se faisant dans un temps relativement court (20 secondes d'écart à 27°C sous un débit d'hélium de 3 ml.min^{-1}), il est nécessaire que les deux pics soient bien résolus, c'est-à-dire, fins et nettement séparés. Ceci est important dans l'analyse isotopique : en raison de la séparation même extrêmement limitée opérée par la colonne chromatographique entre les différents isotopologues d'un gaz donné, il faut être en mesure de prendre en compte à leur sortie la totalité des molécules de CH_4 ($^{12}\text{CH}_4$ et $^{13}\text{CH}_4$) avant le début du signal lié aux molécules de CO_2 . Sans cette condition l'isotopologue ayant plus d'affinité avec la phase stationnaire, c'est-à-dire l'isotopologue « lent » pourrait être sous-estimé ; dans le cas du CH_4 , le $^{13}\text{CH}_4$ a tendance à éluer légèrement plus rapidement que le $^{12}\text{CH}_4$. L'une des solutions pour y parvenir est de regrouper au maximum les molécules de CH_4 . Dans cette optique, les gaz sont re-concentrés sur les 3 premiers mètres de la colonne chromatographique plongée dans le bain de pentane à -130°C , pendant 10 minutes. Une fois les gaz piégés, un simple réchauffement par immersion dans un bain d'eau chaude (environ 50°C) suffit à libérer instantanément (injection « flash ») la totalité de l'échantillon en direction du chromatographe.

III-3-1-3 Oxydation

Une fois le CH_4 séparé du CO_2 , il est dirigé dans un four à oxydation. Il est nécessaire d'oxyder le CH_4 en CO_2 afin de s'affranchir des interférences que comporte la mesure directe du CH_4 ; en effet, mesurer ce rapport revient à mesurer le rapport des masses 17/16 ; or, la masse 17 est celle du $^{13}\text{CH}_4$ mais également celle du $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. D'autre part, la mesure du $^{12}\text{CH}_4$ de masse 16 subit les interférences du fragment $^{16}\text{O}^+$ issu des traces d'eau encore présentes. La mesure des rapports 45/44 et 46/44 permet de s'affranchir de ces interférences et de déduire ensuite le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Ainsi, à la sortie de la colonne, le CH_4 est oxydé en CO_2 lors de son passage dans le four à oxydation. Ce-dernier est composé d'un tube d'alumine non poreux (320 mm de longueur, 0.5 mm de diamètre interne) à l'intérieur duquel sont tressés trois fils d'une longueur de 24 cm et d'un diamètre de 0.125 mm : oxyde de cuivre, oxyde de nickel et platine. Le réacteur est placé à l'intérieur d'un four en alumine dont la température est réglée à 980°C . Les oxydes métalliques fournissent l'oxygène nécessaire à l'oxydation quantitative du CH_4 selon les mécanismes suivants :



Le cuivre joue le rôle de réservoir d'oxygène, l'oxydation se faisant à la surface du nickel et le platine jouant le rôle de catalyseur. Les réactifs sont oxydés régulièrement en faisant circuler un flux d'oxygène à contre-courant.

A la sortie du four à oxydation, l'échantillon est entraîné dans un four à réduction (trois fils tressés de cuivre maintenus à 600°C) de conception analogue au four à oxydation. Ce réacteur permet de réduire le N₂O (m/z=44 correspondant à la masse du CO₂) et d'éliminer le surplus d'O₂ en provenance du four à oxydation.

Les gaz sont ensuite dirigés à travers une membrane perméatrice Nafion qui permet d'éliminer l'eau issue de la combustion. Cette étape est indispensable puisque H₂O peut se combiner avec CO₂ pour former dans la chambre à ionisation du spectromètre de masse l'ion HCO₂⁺, qui contribue au rapport m/z=45, tout comme ¹³CO₂. L'échantillon passe donc à l'intérieur de cette membrane (longueur 20 cm, diamètre interne 0.3 mm), elle-même montée à l'intérieur d'un tube de pyrex, tandis qu'un contre-courant d'hélium (pureté 99.9999%) balaie le volume entre la paroi extérieure de la membrane et l'intérieur du tube. Les molécules d'eau présentes dans l'échantillon traversent la membrane, par gradient de concentration. Afin d'améliorer l'efficacité de la membrane, elle est plongée dans un bain d'éthanol à -30°C.

Le gaz est finalement admis dans le spectromètre de masse *via* un système « d'open-split » permettant de s'affranchir des fluctuations de pression dues au processus de combustion. L'open-split est constitué d'un tube en verre ouvert à ses extrémités. Le capillaire porteur du gaz à analyser est admis depuis l'extrémité inférieure, tandis que le capillaire porteur du gaz vecteur (He 99.9999%) et le capillaire d'injection au spectromètre de masse sont admis depuis l'extrémité supérieure. La connexion entre le capillaire d'injection au spectromètre de masse et le capillaire porteur de l'échantillon est réalisée grâce à un connecteur « press-fit » fixé dans le tube. Le capillaire du spectromètre de masse est rendu mobile *via* un système à air comprimé pouvant lui imprimer un mouvement vertical lui permettant soit de s'insérer dans le press-fit et de transférer l'échantillon au spectromètre de

masse, soit de se placer en dehors du connecteur et d'être immergé dans le gaz vecteur He, empêchant alors le gaz de l'interface d'accéder au spectromètre de masse. Le gaz de référence est également admis dans le spectromètre de masse par l'intermédiaire d'un second système d'open-split identique au premier.

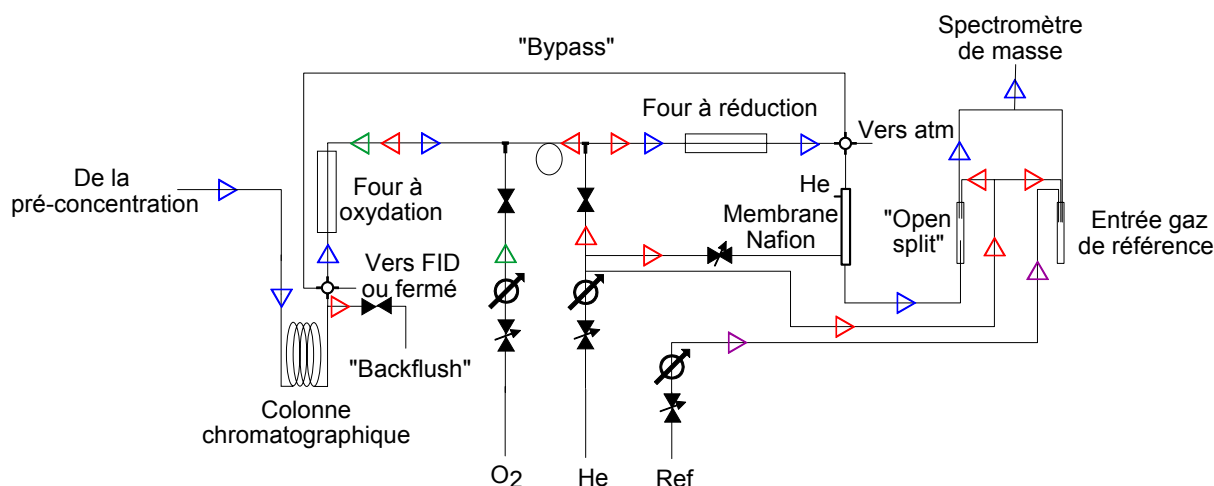


Figure III-9 : Schéma de l'interface de combustion et de l'injection dans le spectromètre de masse.

III-3-1-4 Analyse

Le spectromètre de masse utilisé au laboratoire est un Finnigan MAT 252. Il est muni d'un système Multi Elements- Multi Collecteurs avec trois cages de collection associées à des amplificateurs. Ces cages reçoivent les ions de rapports m/z 44, 45 et 46. La tension mesurée est alors le produit de l'intensité électrique reçue et de la résistance. Cette résistance doit composer avec l'abondance des isotopes collectés dans chaque cage : le collecteur m/z 45 est 100 fois plus sensible que le collecteur m/z 44 (^{12}C est 100 fois plus abondant que ^{13}C). Les résistances associées à chaque collecteur sont donc : $R_{44}=3.10^8\Omega$, $R_{45}=3.10^{10}\Omega$ et $R_{46}=1.10^{11}\Omega$. L'amplitude des pics est mesurée en Volt tandis que l'aire des pics est mesurée en Volt.seconde.

Le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ revient à mesurer $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2/^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Or les masses 44, 45 et 46 sont mesurées, et les rapports 45/44 et 46/44 sont obtenus. On a alors les équations [Verkouteren et al., 1995]:

$$\begin{aligned} 45/44 &= {}^{45}R = {}^{13}R + 2 \times {}^{17}R \\ 46/44 &= {}^{46}R = 2 \times {}^{18}R + 2 \times {}^{13}R {}^{17}R + ({}^{17}R)^2 \end{aligned} \quad (\text{III-8})$$

Avec,

$$\begin{aligned} {}^{13}R &= {}^{13}\text{CO}_2 / {}^{12}\text{CO}_2 \\ {}^{17}R &= \text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O} / \text{C}^{16}\text{O}_2 \\ {}^{18}R &= \text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O} / \text{C}^{16}\text{O}_2 \end{aligned}$$

D'autre part, [Santrock et al., 1985] :

$${}^{17}R = A({}^{18}R)^\beta \quad (\text{III-9})$$

Avec,

$$\begin{aligned} A &= 0.0099235 \\ \beta &= 0.516 \end{aligned}$$

Cet ensemble d'équations peut être résolu numériquement pour les échantillons dont le fractionnement est dépendant de la masse ; ${}^{13}\text{R}$ peut ensuite être déduit de la mesure des rapports 45/44 et 46/44.

Chaque échantillon est mesuré trois fois. L'erreur statistique sur la mesure est prise en compte dans l'écart-type (1σ) de chaque série d'échantillon. Ainsi, l'erreur sur la valeur moyenne de chaque échantillon correspond à l'écart-type calculé.

III-3-1-5 Gaz de référence

Comme cela est précisé plus haut, la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ fournie par notre système expérimental n'est pas absolue : l'analyse nécessite donc une calibration régulière vis-à-vis d'un **standard interne** préalablement étalonné. Ce standard, du gaz CO_2 pur N48 conditionné par la société Air Liquide dans une bouteille de 200 l à une pression de 50 bars environ, a été choisi en raison de son $\delta^{13}\text{CO}_2$ exceptionnellement voisin du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'air qui est d'environ -47.5‰ .

L'étalonnage de ce standard a été effectué avec une reproductibilité de 0.02‰ par C. Bourg au sein du CEA/LSCE à Saclay d'une part, et par P. Agrinier au sein de l'IPG de Paris d'autre part. La valeur du $\delta^{13}\text{CO}_2$ de ce standard est de -45.98 ± 0.02 ‰ VPDB.

Un **standard externe** constitué d'air directement prélevé dans l'atmosphère et analysé au CSIRO en Australie (csiro 1636) a été utilisé. L'extraction du CH_4 de ce standard et la mesure de sa composition isotopique ($\delta^{13}\text{C} = -47.12 \pm 0.03$ ‰ VPDB) *via* notre système expérimental a permis d'évaluer régulièrement le fractionnement éventuel lié à l'ensemble de la chaîne de mesure (pré-concentration/séparation/combustion/analyse) et ainsi de contrôler la validité des mesures.

III-3-2 Le protoxyde d'azote

Le système utilisé pour l'analyse des isotopes du protoxyde d'azote a été installé et mis au point au sein du Max Planck Institut de physique nucléaire de Heidelberg (Allemagne), dans l'équipe de chimie atmosphérique dirigée par le docteur Thomas Röckmann.

Le principe employé est une analyse par spectrométrie de masse en flux continu. Le montage est constitué d'une ligne d'extraction et de pré-concentration, d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse Finnigan Delta Plus XL (ou Delta Plus XP). Ce principe est décrit dans [Röckmann *et al.*, 2003(a)].

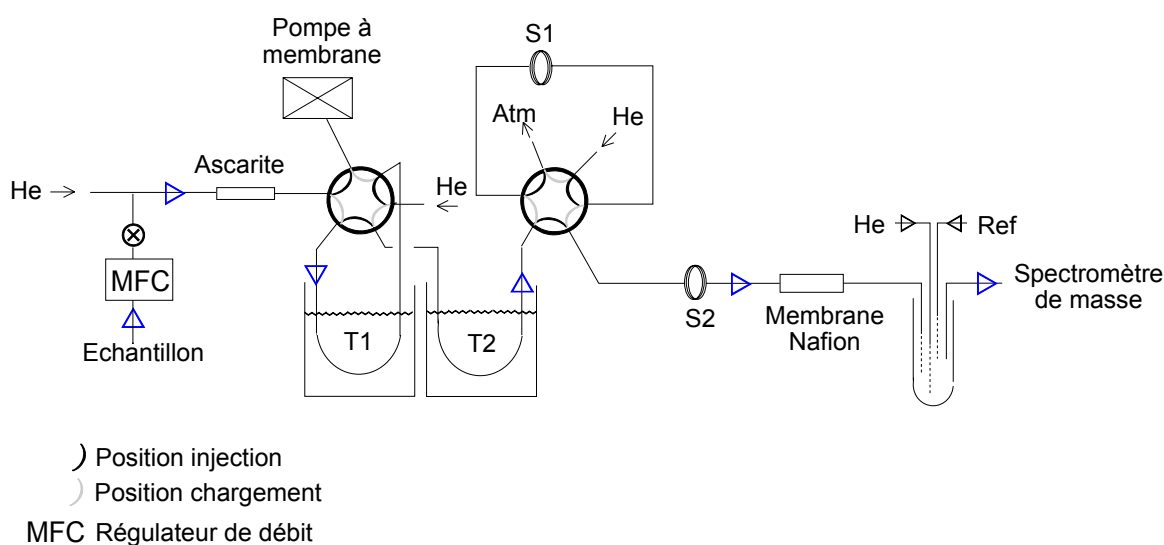


Figure III-10 : Schéma de la ligne de pré-concentration et d'analyse du N_2O .

III-3-2-1 Extraction et Pré-concentration

L'échantillon est introduit dans la ligne, sous flux d'hélium (pureté 99.999%), par l'intermédiaire d'un régulateur de débit pendant 400 secondes à 50 ml.min^{-1} pour N_2O , et pendant 1000 secondes à 50 ml.min^{-1} pour NO . Pour l'analyse de N_2O , ceci représente environ 300 ml d'air, soit entre 9.10^{-5} et 10.10^{-5} ml de N_2O suivant l'âge du N_2O (entre 270 ppbv et 315 ppbv du pré-industriel à l'actuel). Le gaz passe ensuite sur un piège chimique (longueur 20 cm, diamètre externe 12 mm) constitué d'ascarite (NaOH sur silice, Aldrich, 20-30 mesh) afin d'éliminer le CO_2 . En effet, dans les échantillons d'air, la quantité de CO_2 est habituellement 1000 fois plus importante que celle du N_2O . Ainsi, afin d'éviter une saturation de la colonne chromatographique, il est nécessaire de se débarrasser de la majorité du CO_2 . Le piège est en outre constitué de MgClO_4 (Merck), à sa sortie, afin d'éliminer l'eau. Ce piège permet de réduire le CO_2 de 5 à 6 ordres de grandeur, le CO_2 restant pouvant alors être séparé facilement par la colonne chromatographique.

Un piège froid plongé dans l'azote liquide (T_1) (tube inox) et connecté à une vanne six voies (M_2) (position « chargement »), sépare le N_2O des autres espèces condensables. Lorsque la vanne bascule en position « injection », T_1 est mis à température ambiante, et l'échantillon est alors transféré de T_1 sur un autre piège froid, de plus petite longueur (T_2) plongé dans l'azote liquide ; le gaz est ainsi re-concentré. Après le transfert de l'échantillon dans T_2 , la vanne M_2 est à nouveau basculée permettant à l'eau de rester dans T_1 . Dans cette position (« chargement »), l'eau résiduelle est balayée hors du système lorsque T_1 atteint la température ambiante.

III-3-2-2 Séparation chromatographique

Une colonne chromatographique Poraplot Q (diamètre interne 0,32 mm, longueur 25 m) est utilisée pour la séparation du pic N_2O . Cependant, l'analyse du pic du fragment NO^+ peut poser un problème.

En effet, plusieurs petits pics apparaissent après le pic du fragment, la plupart d'entre eux à $m/z=31$. Or $m/z=31$ étant la masse du fragment NO^+ , l'apparition de ces pics engendre des interférences avec ce fragment. En choisissant un débit d'He dans la colonne et une température de colonne adéquats, ces pics peuvent être suffisamment séparés du N_2O . Cependant, des pics très larges, ayant des temps de rétention très longs peuvent apparaître et

interférer avec les échantillons suivants. Le problème est résolu en ajoutant une vanne 6 voies (M_3) et en séparant la colonne en une pré-colonne (S_1) et une colonne analytique (S_2). Lorsque l'échantillon est relargué de T_2 , il passe dans S_1 puis S_2 , M_3 étant en position « chargement ». Dès que le pic de N_2O est détecté par le spectromètre de masse, M_3 est basculée en position « injection » et la pré-colonne est balayée dans l'autre sens (« backflush ») par un flux séparé d'He. La position par défaut de M_3 est « backflush », et elle est uniquement basculée en position « chargement » lorsqu'un échantillon est admis dans la colonne. Cette configuration permet d'une part d'éliminer les pics larges, d'autre part d'obtenir un bruit de fond plus stable avant l'élution du pic NO, et donc, conduit à une meilleure précision.

III-3-2-3 Admission - Interface « open split »

Après un passage sur une membrane Nafion, afin d'éliminer l'eau subsistante, l'échantillon est transféré dans le spectromètre de masse. Ceci est réalisé par l'intermédiaire d'un système « d'open-split », où l'échantillon venant de la colonne chromatographique est admis *via* un capillaire dans la source. Le système est constitué d'un tube en verre (1 mm diamètre interne) scellé à son extrémité. Depuis l'extrémité ouverte, les capillaires du gaz de référence, de l'échantillon et de l'He sont admis, tandis que le capillaire conduisant l'échantillon à la source (diamètre interne 0,11 mm, diamètre externe 0,285 mm, longueur 2m) est fixé au milieu du tube en verre. En abaissant les autres capillaires, les différents gaz sont admis dans le spectromètre de masse.

III-3-2-4 Analyse

D'après la structure de la molécule linéaire N_2O ($N=N=O$), il apparaît évident que les positions des deux atomes d'azote ne sont pas chimiquement équivalentes. La technique employée pour la détermination du fractionnement du ^{15}N dans la molécule de N_2O , en fonction de la position est basée sur la fragmentation de l'ion N_2O^+ dans la source, ce qui produit une fraction significative d'ions NO^+ .

Les rapports m/z 44, 45, 46, 30 et 31 sont mesurés et les rapports isotopiques sont alors exprimés comme suit :

$$\begin{aligned}
 45/44 &= {}^{45}R = {}^{15}R_1 + {}^{15}R_2 + {}^{17}R \\
 46/44 &= {}^{46}R = ({}^{15}R_1 + {}^{15}R_2) \times {}^{17}R + {}^{18}R + {}^{15}R_1 \times {}^{15}R_2 \\
 31/30 &= {}^{31}R = {}^{15}R_2 + {}^{17}R
 \end{aligned}
 \tag{III-10}$$

Avec,

$$\begin{aligned}
 {}^{15}R_1 &= {}^{15}N^{14}N^{16}O / {}^{14}N^{14}N^{16}O \\
 {}^{15}R_2 &= {}^{14}N^{15}N^{16}O / {}^{14}N^{14}N^{16}O \\
 {}^{17}R &= {}^{14}N^{14}N^{17}O / {}^{14}N^{14}N^{16}O \\
 {}^{18}R &= {}^{14}N^{14}N^{18}O / {}^{14}N^{14}N^{16}O
 \end{aligned}$$

Ces équations sont valides sans approximation si nous supposons une distribution isotopique statistique, c'est-à-dire, l'abondance à une position est indépendante de la composition isotopique aux autres positions [*Kaiser et al.*, 2003(a)].

D'autre part,

$${}^{17}R = A({}^{18}R)^\beta$$

Avec,

$$\begin{aligned}
 \beta &= 0.516 \\
 A &= 0.00937035
 \end{aligned}$$

Cet ensemble d'équations peut être résolu numériquement pour les échantillons dont le fractionnement est dépendant de la masse.

Chaque échantillon est mesuré trois fois. L'erreur statistique sur la mesure est prise en compte dans l'écart-type (1σ) de chaque série d'échantillon. Ainsi, l'erreur sur la valeur moyenne de chaque échantillon correspond à l'écart-type calculé.

III-3-2-5 Gaz de référence

De la même façon que pour le CH₄, l'analyse isotopique du N₂O est réalisée relativement à un **standard interne**. Le standard utilisé est du N₂O pur fourni par la société Messer-Griesheim et calibré au MPI de Heidelberg. Sa composition isotopique est $\delta^{15}\text{N} = -0.530\text{‰}$ N_{2air} et $\delta^{18}\text{O} = 39.602\text{‰}$ VSMOW.

Le **standard externe** utilisé dans le but de valider les mesures et de détecter un éventuel fractionnement introduit dans la chaîne d'analyse a été prélevé directement dans l'atmosphère, à SchauInsLand (SIL) en Allemagne. Le SIL a été calibré au MPI de Heidelberg et sa composition isotopique est $\delta^{15}\text{N} = 6.69\text{‰}$ N_{2air} et $\delta^{18}\text{O} = 44.61\text{‰}$ VSMOW.

III-3-2-6 « Brouillage » isotopique

Lors de l'analyse de l'ion fragmenté, les atomes d'azote peuvent subir un « brouillage isotopique » avant la fragmentation dans le spectromètre de masse.

Dans l'idéal, le fragment NO⁺ ne devrait contenir que l'atome d'azote qui était lié originellement à l'atome d'oxygène (azote central). Cependant, 91.8% des atomes d'azote du fragment NO⁺ viennent de l'azote central et 8.2% viennent de l'azote terminal. Ces pourcentages peuvent être déduits de l'analyse au spectromètre de masse des isotopomères purs ¹⁴N¹⁵N¹⁶O et ¹⁵N¹⁴N¹⁶O [Kaiser, 2002(a)]. Afin de prendre en compte ce phénomène, un coefficient de « brouillage » *s* est introduit ; il représente le pourcentage d'atomes d'azote dans NO⁺ dérivés de la position terminale ; au maximum, *s* peut être égal à 0.5. En réalité, *s* est de l'ordre de 0.08-0.09 ([Kaiser et al., 2003(a)]; [Röckmann et al., 2003(a)]).

III-3-2-7 Fractionnement intramoléculaire du gaz de référence

Les signatures individuelles des isotopes de l'azote (positions centrale et terminale) sont dérivées des mesures du fragment NO⁺ et du fractionnement moyen sur l'atome d'azote. Les mesures au spectromètre de masse du fragment NO⁺ comparent la quantité de ¹⁵N de l'échantillon avec celle du gaz de référence, à la position centrale, tandis que les mesures du fractionnement moyen comparent la quantité de ¹⁵N moyen avec celle de l'échantillon et du

gaz de référence. Un problème apparaît si ^{15}N n'est pas distribué de façon égale entre les deux positions, centrale et terminale, dans le gaz de référence. La valeur moyenne du $\delta^{15}\text{N}$ n'est alors plus la moyenne arithmétique du $\delta^{15}\text{N}$ à chaque position, mais la moyenne pondérée du $\delta^{15}\text{N}$ à chaque position ; elle est représentée par un facteur f , défini par [Röckmann et al., 2003(a)] :

$$f = {}^{15}R_{1,st} / ({}^{15}R_{1,st} + {}^{15}R_{2,st}) \quad (\text{III-11})$$

Avec f , la fraction de ^{15}N à la position terminale dans le gaz de référence
 ${}^{15}R_{1,st}$ $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ pour le standard (ou gaz de référence)
 ${}^{15}R_{2,st}$ $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ pour le standard (ou gaz de référence)

Ainsi, la valeur moyenne de $\delta^{15}\text{N}$ pour le gaz de référence est :

$$\delta^{15}\text{N} = f\delta^{15}\text{N} + (1-f)^2\delta^{15}\text{N} \quad (\text{III-10})$$

Le cas le plus simple se produisant pour $f=1/2$, puisque dans ce cas là, ${}^{15}R_{st} = {}^{15}R_{1,st} = {}^{15}R_{2,st}$.

La détermination précise de f est difficile et les deux groupes ayant tenté de calibrer de façon absolue la position intramoléculaire de leur standard, ont abouti à des valeurs très différentes : $18.7 \pm 2.2\%$ [Toyoda and Yoshida, 1999] et $45.8 \pm 1.4\%$ [Kaiser et al., 2004(b)]. Il semble cependant que f soit en général proche de 0.5 ; d'autre part, lorsque les valeurs de δ sont reportées par rapport à un standard de N_2O , l'hypothèse $f=0.5$ ne conduit pas à de larges erreurs. Ceci n'est pas le cas lorsque les valeurs de δ sont reportées par rapport au N_2 atmosphérique [Röckmann et al., 2003(a)].

III-3-2-8 Spectromètre de masse DeltaPlus XP

En 2004, le laboratoire de Heidelberg s'est équipé d'un spectromètre de masse Thermofinnigan DeltaPlus XP. Sur le spectromètre de masse conventionnel, DeltaPlus XL, trois collecteurs peuvent être contrôlés simultanément. Ainsi, pour la caractérisation isotopique complète du N_2O , incluant le ^{15}N intramoléculaire, deux mesures séparées doivent

être effectuées, l'une sur les ions N_2O^+ pour la détermination des rapports m/z 44, 45 et 46, l'autre sur les ions NO^+ pour la détermination du rapport m/z 31. Le DeltaPlus XP présente l'avantage de pouvoir contrôler simultanément les cinq rapports de masse (44, 45, 46, 30 et 31), permettant ainsi une seule injection de l'échantillon. Ceci représente un gain de temps et d'échantillon et réduit les erreurs statistiques associées aux mesures, puisque tous les signaux sont enregistrés en même temps, sous les mêmes conditions.

III-3-3 Le monoxyde de carbone

Le dispositif expérimental dédié à l'analyse de la composition isotopique du monoxyde de carbone a été mis en place par John Mak. La technique employée est une technique de spectrométrie de masse sous flux continu d'hélium. Le montage est similaire à celui utilisé pour l'analyse des isotopes du méthane ; il est constitué d'une ligne de pré-concentration, d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) couplé à une interface combustion et d'un spectromètre de masse (IRMS) Finnigan MAT252.

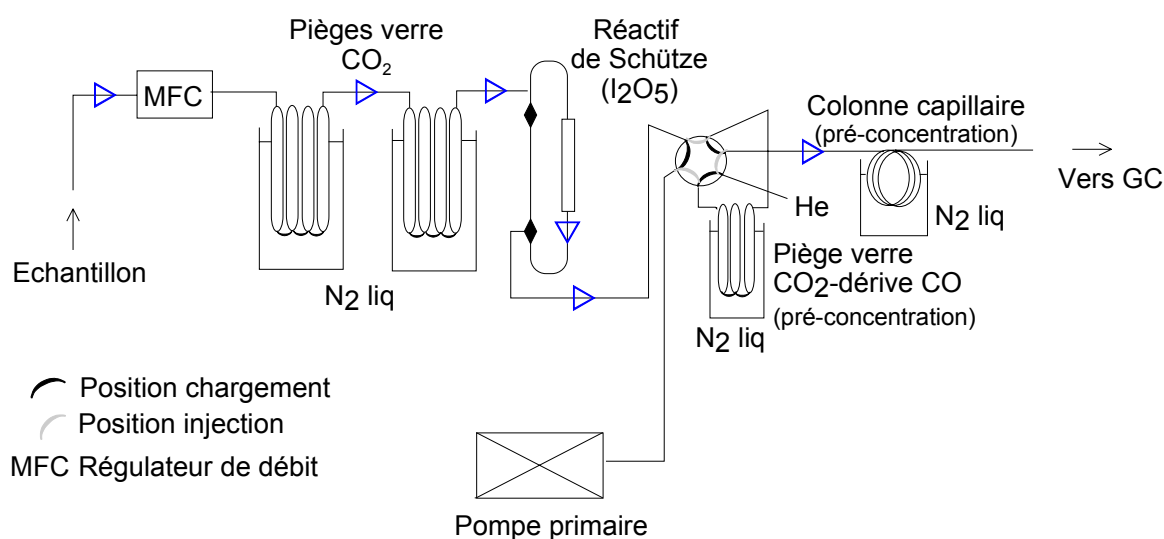


Figure III-11 : Schéma de la ligne de pré-concentration du CO.

III-3-3-1 Pré-concentration

Le système consiste à introduire l'air à analyser dans la ligne maintenue sous vide par l'intermédiaire d'un régulateur de débit pendant 20 minutes à 20 ml.min^{-1} . Ceci représente 400 ml d'air, soit au minimum, 2.10^{-5} ml de CO (50 ppbv au minimum dans l'hémisphère sud). CO_2 , H_2O , N_2O et les autres espèces condensables sont piégés en ligne par deux serpentins en verre plongés dans l'azote liquide, tandis que le CO n'est pas retenu. CO réagit ensuite avec le réactif de Schütze (gel de silice imprégné de I_2O_5) pour être oxydé en CO_2 ; lors de cette oxydation, la signature originale C^{18}O est conservée sur un des atomes d'oxygène. Le CO-dérivé CO_2 est piégé sur un serpentin en verre, de taille inférieure aux précédents, plongé dans l'azote liquide, dans le but de le concentrer et de se débarrasser des contaminants restants. Pendant cette opération, la vanne 6 voies est en position « injection ». Cette vanne est ensuite basculée en position « chargement » ; le dernier piège est alors réchauffé grâce à un bain d'eau chaude (environ 50°C) et balayé par le gaz vecteur, hélium (pureté 99.9999%, 1.8 ml.min^{-1}). Le gaz est alors entraîné et piégé dans une boucle capillaire (longueur 70 cm, diamètre interne 0.32 mm) plongée dans l'azote liquide afin de le re-concentrer (4 minutes 30 secondes) puis il est relargué lors du réchauffement du capillaire dans un bain d'eau chaude, en direction du chromatographe en phase gazeuse.

III-3-3-2 Séparation - Analyse

La colonne chromatographique utilisée est une colonne PORAPLOT (longueur 30 m, diamètre interne 0.32 mm) maintenue à 27°C . Le gaz passe ensuite sur une membrane Nafion (voir description dans le paragraphe III-3-1) afin d'éliminer l'eau résiduelle et est admis dans le spectromètre de masse par un système d'open-split, où il est analysé. A l'instar du méthane, le monoxyde de carbone est oxydé en dioxyde de carbone afin d'éviter les interférences à la masse 28 (N_2).

Le calcul du $\delta^{13}\text{C}$ s'effectue de la même façon que pour le méthane, grâce aux rapports 45/44, 46/44 et 16/18. Le calcul du $\delta^{18}\text{O}$ fait intervenir la composition isotopique du réactif de Schütze. En effet, le CO_2 issu du CO par oxydation sur le réactif de Schütze, possède un atome d'oxygène provenant du CO d'origine et un atome d'oxygène provenant du réactif de Schütze. Ainsi, la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ obtenue est la moyenne du $\delta^{18}\text{O}$ des deux atomes d'oxygène. La valeur originale du $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ est alors calculée suivant l'équation [Brenninkmeijer, 1993] :

$$\delta^{18}O_{CO} = 2\delta^{18}O_{CO_2} - (2\delta^{18}O_{CO_2}^* - \delta^{18}O_{CO}^*) \quad (III-13)$$

où, $\delta^{18}O_{CO}$ est la signature de l'échantillon de CO original

$\delta^{18}O_{CO_2}$ est la signature du CO₂ dérivé du CO original après oxydation sur le réactif de Schütze

$\delta^{18}O_{CO}^*$ est la signature du gaz de calibration

$\delta^{18}O_{CO_2}^*$ est la signature du CO₂ dérivé du CO après oxydation sur le réactif de Schütze, du gaz de calibration

Dans notre étude, $\delta^{18}O_{CO}^* = 2.95\text{‰}$ (VSMOW) et $\delta^{18}O_{CO_2}^* = -7.44\text{‰}$ (VSMOW).

III-3-3-3 Validation de la méthode

Afin de valider la méthode employée pour la séparation et l'analyse des isotopes du CO, il est nécessaire de procéder à des tests sur un gaz standard de composition isotopique connue. Le gaz standard employé est le SM (Scott Marin), dont la composition isotopique est $\delta^{13}C = -42.84\text{‰}$ (VPDB), $\delta^{18}O(CO) = 2.95\text{‰}$ (VSMOW) et le rapport de mélange est 487 ppbv.

Quatorze répliquats ont été analysés. La valeur moyenne de ces répliquats est de -42.34‰ (VPDB) pour le $\delta^{13}C$ et 2.78‰ (VSMOW) pour le $\delta^{18}O$, ce qui représente une erreur par rapport à la valeur calibrée, de 0.5‰ et 0.17‰ , pour le $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$ respectivement. L'écart-type sur les répliquats est de 0.21‰ pour le $\delta^{13}C$ et de 0.98‰ pour le $\delta^{18}O$.

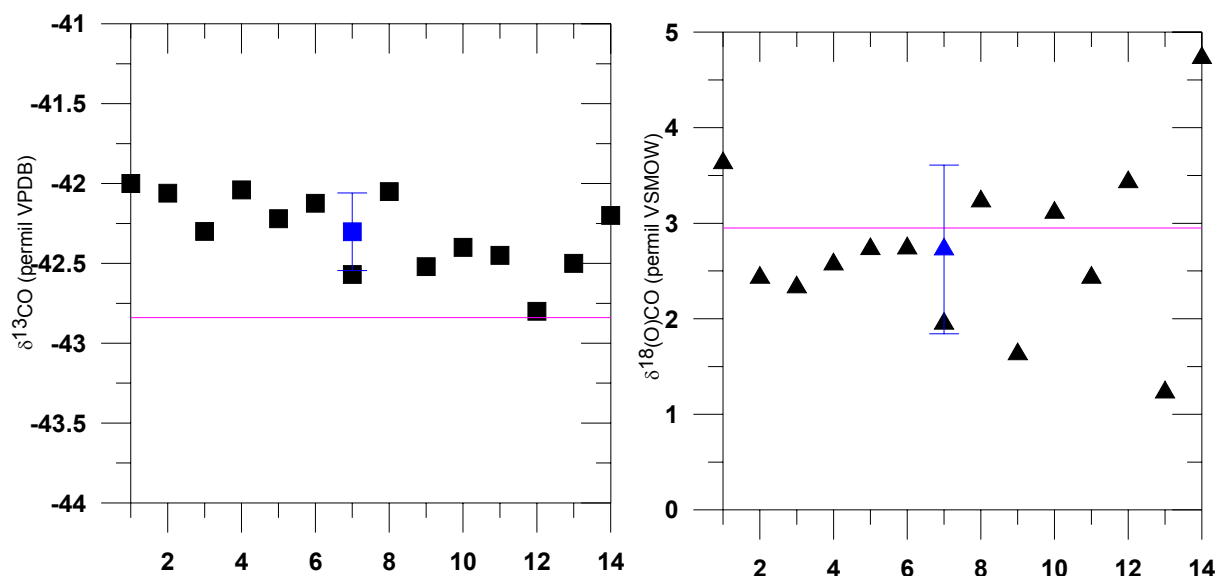


Figure III-12 : Validité de la méthode d'analyse du CO par la mesure du standard SM.

- Carrés : $\delta^{13}\text{C}$
- Triangles : $\delta^{18}\text{O}$
- Droite rose : valeur théorique du standard
- Noir : Réplicats sur les standards
- Bleu : Valeur moyenne des réplicats

La précision analytique sur la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ par spectrométrie de masse en flux continu peut aller jusqu'à 0.2‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et 0.4‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ pour une quantité d'échantillon de l'ordre de 5 nl ([*Tsunogai et al.*, 2002] ; [*Mak and Yang*, 1998(b)]). Si la précision sur notre mesure du $\delta^{13}\text{C}$ se situe dans ces ordres de grandeurs, la précision sur la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ est plus élevée. Cependant, aucune étude portant sur l'analyse de la composition isotopique du CO piégé dans le névé polaire, par spectrométrie de masse en flux continu n'a été publiée à ce jour. Conscients que des améliorations devaient être apportées afin d'augmenter la précision sur la mesure du $\delta^{18}\text{O}$, nous avons néanmoins considéré notre mesure suffisamment fiable pour pouvoir apporter les premières mesures isotopiques du CO présent dans le névé polaire.

Cependant, le gaz standard jusqu'à présent utilisé pour la validation de la méthode est constitué de CO dont le rapport de mélange est 487 ppbv. Cette valeur est loin des conditions réelles. Afin d'éviter les problèmes de linéarité, un gaz standard dont le rapport de mélange du CO est proche des valeurs « réelles » est utilisé. Il s'agit du csiro 1636 (défini dans le paragraphe III-3-1-5) contenant 67.5 ppbv de CO. Néanmoins, si ce gaz a été calibré pour son rapport de mélange en CO, il ne l'a pas été pour sa composition isotopique. Ainsi, afin de

vérifier la validité des résultats au cours des mesures, nous raisonnerons en valeurs relatives et non plus absolues. Ceci nous permettra de déceler toute tendance au fractionnement.

Dans ces conditions, des échantillons d'air du névé prélevé en 1998-1999 à Dôme C, station franco-italienne antarctique (75°S, 123°E) ont été analysés.

III-3-3-4 Dôme C

Chaque échantillon a été mesuré trois fois. Afin de s'assurer de la stabilité du système, le standard csiro 1636 a été analysé tous les deux à trois échantillons. La reproductibilité moyenne pour le $\delta^{13}\text{C}$ est de 0.24‰, tandis que celle pour le $\delta^{18}\text{O}$ est de 0.88‰. Une tendance sur le signal $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ semble apparaître montrant un allègement avec la profondeur. Le signal $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ semble quant à lui plus homogène, mais est difficilement interprétable à cause de l'incertitude sur les mesures.

Une comparaison avec la mesure de la composition isotopique du CO pour ces mêmes échantillons, réalisée grâce à la technique classique de spectrométrie de masse en « dual-inlet », au Max Planck Institut de Chimie de Mayence (Allemagne) par C. Brenninkmeijer (communication personnelle) montre des valeurs plus légères pour le $\delta^{13}\text{C}$ et plus lourdes pour le $\delta^{18}\text{O}$. Cette différence peut être expliquée par l'évolution du gaz due à son stockage dans des bouteilles faiblement pressurisées, dans notre cas (3 bars), pendant 5 ans.

Compte-tenu des larges incertitudes demeurant sur la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ et des éventuels fractionnements introduits lors du stockage, il semble que ces résultats ne puissent être exploités en l'état. Ils sont néanmoins très prometteurs puisqu'ils représentent les premières données de composition isotopique du CO piégé dans le névé polaire obtenues par cette méthode de spectrométrie de masse en flux continu.

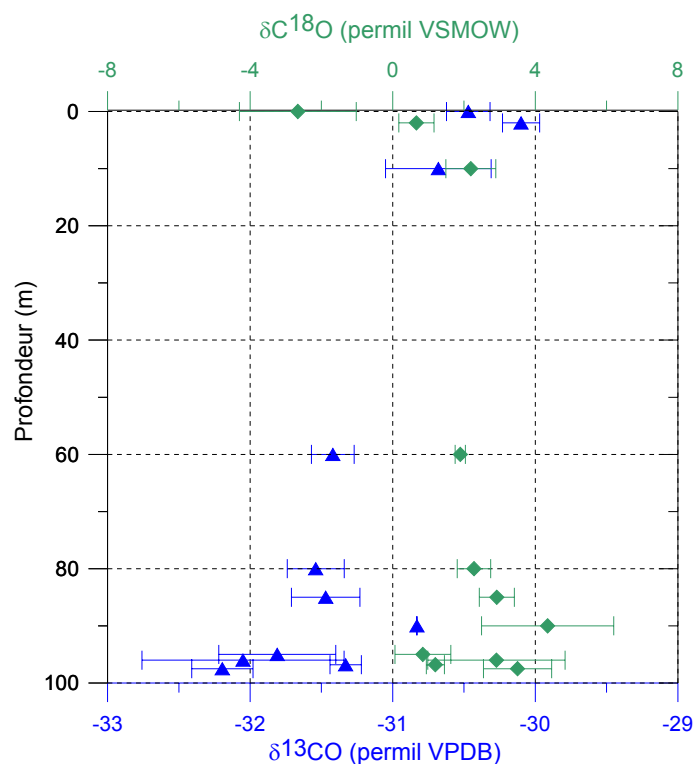


Figure III-13 : Composition isotopique du CO dans le névé de Dôme C

III-3-3-5 Tests

L'analyse des échantillons de Dôme C a eu lieu en octobre 2002. La mesure de la composition isotopique du CO présent dans le névé polaire a été stoppée durant 4 mois, à cause de la campagne terrain à Berkner Island, à laquelle j'ai participé. Après ces 4 mois d'arrêt, les tests de validité de la méthode ont été repris afin de vérifier que le système mis en place était toujours stable. Or, l'analyse isotopique du gaz standard a montré un fractionnement ainsi qu'une tendance sur les valeurs. Afin d'identifier la source de ce fractionnement, divers tests ont été réalisés.

- **Réactif de Schütze** : le principe est d'éviter le passage du gaz sur le réactif de Schütze afin de vérifier si la variabilité sur la composition isotopique est introduite lors de l'oxydation du CO en CO_2 par ce réactif. Il s'agit donc de mesurer le CO_2 contenu dans l'échantillon d'air et non plus le CO. Pour cela, et afin de demeurer dans des conditions proches de la réalité, nous utilisons de l'air contenant du CO_2 en quantité résiduelle. L'air n'est donc pas piégé dans les premiers serpentins en verre et ne passe pas sur le réactif de Schütze ; il est directement concentré sur le deuxième piège en

verre, puis analysé au spectromètre de masse. Dix réplicats ont été analysés conduisant à un écart-type de 0.8‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et 1.4‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$. Une tendance à l'alourdissement est observée au cours du temps. Ainsi, la variabilité et la tendance observées, comparables aux expérimentations classiques, mettent hors de cause le réactif de Schütze.

- **Profondeur d'immersion du capillaire** : La boucle de pré-concentration est immergée dans le bain d'azote liquide aux 7/8^e environ, offrant ainsi successivement plusieurs zones de condensation et de sublimation. Lorsque le CO-dérivé CO_2 passe dans la partie immergée, il cristallise ; les cristaux susceptibles d'être entraînés par le gaz vecteur rencontrent ensuite la partie non-immersée dans laquelle ils subliment. Cette succession de sublimations/condensations offre les meilleures chances de piégeage quantitatif mais cela nécessite un contrôle empirique sur la fraction immergée ou émergée. Suivant la longueur de capillaire immergée, la quantité de CO_2 piégé peut varier, et un fractionnement du gaz peut alors se produire. Différentes profondeurs d'immersion ont été testées (immersion 7/8^e, moitié, totale). Il semble toutefois que les valeurs isotopiques ne varient pas avec la profondeur d'immersion puisqu'aucune tendance n'a pu être observée.
- **Temps de transfert (piégeage)** : Le CO-dérivé CO_2 est piégé sur la boucle capillaire pendant 4'30. Si ce temps de piégeage est trop long, une partie du gaz peut s'échapper du piège ; au contraire, ce temps peut être insuffisant pour piéger de façon quantitative le gaz injecté. Dans chacun des cas, un fractionnement peut être introduit. Différents temps de transfert ont été testés (4'30, 1'30, 7'30). Aucune tendance n'a pu être remarquée.
- **Bouchons** : Comme indiqué précédemment, le CO-dérivé CO_2 est piégé sous forme de cristaux dans le serpent en verre et dans la boucle capillaire. Si des cristaux de CO_2 s'échappent de ces pièges pendant le transfert et la pré-concentration, la composition isotopique de l'échantillon en sera modifiée. Des bouchons de laine de verre ont été placés aux extrémités du piège en verre afin de limiter ce phénomène. Cependant, les valeurs isotopiques obtenues demeurent encore trop légères par rapport à la valeur du gaz de référence.

- **Tubulures inox** : Un effet mémoire de l'inox provoquant un dégazage de CO pourrait intervenir. Le changement des tubulures en inox par des tubulures avec revêtement interne en silice est à envisager pour de futurs tests.

Tests	Standard utilisé	Déviati on standard	Tendance
Schütze	Zero-air	$\delta^{13}\text{C} = 0.8\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O} = 1.4\text{‰}$	Alourdissement sur $\delta^{13}\text{C}$
Profondeur d'immersion	Csiro 1636	$\delta^{13}\text{C} = 0.28\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O} = 1.55\text{‰}$	Pas de tendance
Temps de transfert	Csiro 1636	$\delta^{13}\text{C} = 0.29\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O} = 0.53\text{‰}$	Pas de tendance
/	SM 26	$\delta^{13}\text{C} = 0.42\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O} = 1.57\text{‰}$	Valeurs trop légères sur $\delta^{13}\text{C}$, trop lourdes sur $\delta^{18}\text{O}$
Bouchons	SM 26	$\delta^{13}\text{C} = 0.48\text{‰}$ $\delta^{18}\text{O} = 1.35\text{‰}$	Valeurs trop légères sur $\delta^{13}\text{C}$, trop lourdes sur $\delta^{18}\text{O}$

Tableau III-1 : Tests réalisés dans le but d'isoler la source du fractionnement du CO

De façon générale, les tests effectués ont montré, qu'au-delà de trois réplicats, une tendance est observée sur le signal $\delta^{13}\text{C}$, tandis que la variabilité sur le $\delta^{18}\text{O}$ souligne l'instabilité du système ; lorsque le réactif de Schütze est évité, une tendance à l'alourdissement sur le $\delta^{13}\text{C}$ apparaît, tandis qu'en conditions « normales », une tendance à l'allègement est notée. D'autre part, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ obtenues sont plus légères que les valeurs du gaz de référence, alors que les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ sont plus lourdes.

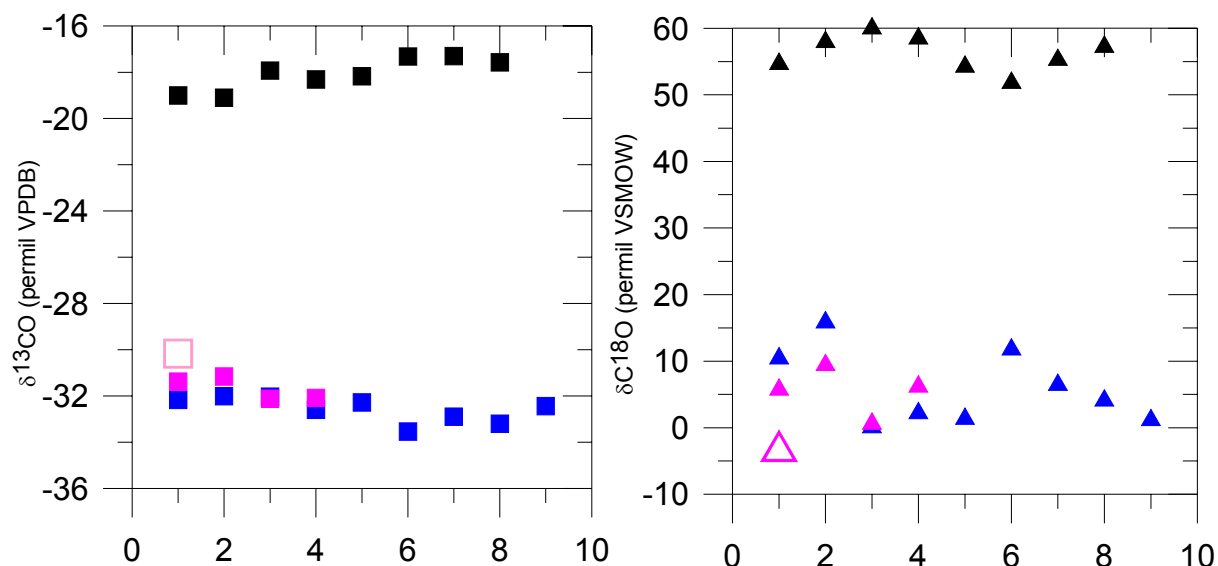


Figure III-14 : Tendances observées lors de l'analyse isotopique du CO

- carrés : $\delta^{13}\text{C}$
- Triangles : $\delta^{18}\text{O}$
- Noir : Sans réactif de Schütze
- Bleu : csiro 1636
- Rose : Scott Marin SM 26
- Symboles vides : valeur théorique du standard SM 26

Ainsi, compte-tenu de ces problèmes de reproductibilité, du caractère précieux des échantillons et par manque de temps, nous avons stoppé les tests et par conséquent, avons stoppé l'analyse isotopique du CO présent dans l'air du névé, pour ne plus nous consacrer qu'aux analyses des isotopes du CH_4 et N_2O .

III-4 La glace

L'analyse de l'air piégé dans le névé permet de remonter à la composition isotopique des gaz sur les 50 dernières années en général, et dans le meilleur des cas sur les 100 dernières années. L'étude de l'évolution des gaz à plus long terme ne peut alors avoir lieu que par l'analyse des bulles d'air piégées dans la glace. Cependant, si le pompage d'air du névé permet d'avoir accès à plusieurs centaines de litres d'air, l'extraction du gaz piégé dans la glace ne donne accès qu'à environ 100 cm^3 d'air par kg de glace. Dès lors, l'extraction de l'air piégé dans la glace doit être quantitative, de façon à recueillir la quantité maximale de gaz en évitant tout fractionnement de celui-ci.

Il existe trois grandes familles de méthodes d'extraction du gaz inclus dans la glace :

- La première, « **extraction sèche** », consiste à broyer finement l'échantillon de glace placé dans une enceinte métallique (inox) et maintenu sous vide, soit par contact répété de billes en inox [Barnola et al., 1983] ou d'aiguilles placées dans l'enceinte ([Zumbrunn et al., 1982] ; [Stauffer and Tschumi, 2000] ; [Monnin et al., 2001]), soit par l'action d'une râpe sur laquelle l'échantillon s'use par mouvement de va-et-vient [Etheridge et al., 1996]. Cette méthode est mise en oeuvre au LGGE pour la mesure de la teneur en CO₂ ([Raynaud and Whillans, 1982] ; [Barnola, 1984]). Dans le cas particulier du LGGE, elle est cependant inadaptée à l'analyse du CH₄ ([Barnola, 1984] ; [Zardini, 1987]) ; en effet, le broyage réalisé par le choc de billes en inox dans le récipient porte-échantillon également en inox dégage une importante quantité de CH₄ (environ 1900 ppbv dans les conditions habituelles). La méthode reste valable dans les autres types de broyage.
- La seconde, « **extraction humide** », ou méthode de fusion-regel consiste à fondre l'échantillon de glace, pour permettre aux bulles de libérer leur gaz, puis à le regeler lentement depuis le fond de l'enceinte vers le haut afin d'expulser petit à petit le gaz dissous. Cette technique est mise en oeuvre au LGGE pour la mesure de la teneur en CH₄ [Chappellaz, 1990]. Néanmoins, lors de la fusion, une quantité non négligeable de gaz peut se dissoudre au sein du liquide, ce qui peut biaiser les rapports de mélange de l'air extrait, car tous les gaz présents dans l'air n'ont pas la même solubilité dans l'eau. De façon analogue, au sein d'un même gaz, cette dissolution hors-équilibre peut induire un fractionnement entre les différentes espèces isotopiques.
- La troisième, « **extraction par sublimation** », est basée sur une technique d'irradiation infra-rouge ([Gülliük et al., 1998] ; [Wilson and Long, 1997]). L'échantillon est placé dans un récipient en verre, sous vide et maintenu à une température inférieure au point triple de l'eau (0°C). L'énergie nécessaire pour la sublimation est transférée à l'échantillon de glace par l'intermédiaire des radiations infra-rouges. La vapeur d'eau ainsi que l'air des bulles sont ensuite regelés dans des pièges froids à des températures appropriées pour la séparation des deux composés. La température de la glace durant la sublimation est surveillée *via* la pression de vapeur d'eau au-dessus de la glace et maintenue à -20°C afin de d'éviter la fusion de la glace

et par conséquent d'éventuelles réactions chimiques pouvant se produire en phase liquide (production *in situ* de CO₂ par les carbonates). Outre, l'inconvénient que présente l'éventualité de telles réactions, cette technique est un processus lent.

Des tests préliminaires ont été réalisés par [Aballain, 2002] afin de vérifier la validité de la méthode de fusion-regel pour l'analyse de la composition isotopique du méthane piégé dans les calottes polaires. C'est cette méthode que nous décrivons brièvement dans la paragraphe suivant.

III-4-1 Fusion-regel [Aballain, 2002]

Sachant que :

- la sensibilité du système analytique requiert 2 nmol, soit environ 45 nl de CH₄,
- 1 kg de glace contient environ 0.1 l d'air,
- le rapport de mélange du CH₄ en période pré-industrielle est d'environ 700 ppbv,

la masse de glace nécessaire à l'analyse est d'environ 700 g.

Le barreau de glace à analyser est amputé d'environ 1 cm de matière sur sa circonférence afin de se débarrasser des impuretés introduites par les diverses contaminations extérieures (fluide de forage, manipulation manuelle, ...). Il est ensuite placé dans une cellule en verre de 8 cm de diamètre intérieur sur 27 cm de hauteur, fermée par un couvercle en verre assurant la connexion au système d'analyse par une vanne SVT munie d'un joint viton. L'étanchéité entre la cellule et son couvercle est assurée par un joint en indium (métal mou) de 1.5 mm de diamètre écrasé par le serrage à vis de deux colliers solidaires l'un du couvercle, l'autre de la cellule.

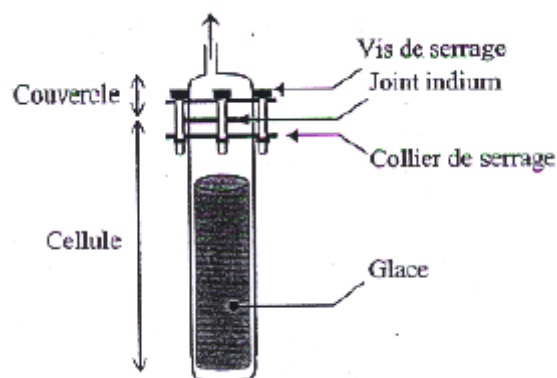


Figure III-15 : Schéma des cellules utilisées pour l'extraction de l'air contenu dans la glace.

La cellule est maintenue à -30°C (bain d'éthanol) lors de sa mise sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar). Une fois le vide atteint, elle est plongée dans un bain d'eau chaude pour permettre la fusion de la glace. Après la fonte du barreau de glace, elle est descendue dans un bain d'éthanol à -30°C à la vitesse de $2 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, afin d'amorcer le regel, puis descendue dans un bain d'azote liquide (-196°C) à la vitesse de $10 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$. Une fois la totalité du liquide regelée, la cellule est replacée dans le bain d'éthanol à -30°C , avant expansion du gaz libéré, dans le système d'analyse.

La première série de tests réalisée sur de la glace sans bulle (voir fabrication paragraphe suivant) a permis de s'assurer que le système n'introduit pas d'artefact. La deuxième série de tests réalisée sur de la glace sans bulle et du gaz étalon a montré que la méthode n'introduit pas de fractionnement puisque la valeur moyenne du $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesuré sur 8 réplicats est de $-47.03 \pm 0.12\text{‰}$ (valeur gaz étalon $-47.12 \pm 0.03\text{‰}$).

Il semble donc que cette méthode de fusion-regel soit appropriée à l'analyse isotopique du méthane piégé dans la glace polaire.

Néanmoins, lors de la fusion, le gaz est relâché lentement dans la phase liquide et la coexistence des deux phases peut entraîner une dissolution du gaz, en particulier pour des gaz dont le coefficient de solubilité est supérieur à celui du méthane. D'autre part, la phase de regel est relativement longue, augmentant le risque de dissolution du gaz dans le liquide, ainsi qu'une éventuelle contamination par contact prolongé avec les parois de la cellule en verre. Enfin, cette méthode est relativement lente et engendre une casse importante des cellules lors

du démoulage de la glace dont le volume a augmenté à cause de l'augmentation de densité due au regel à l'azote liquide.

Une autre méthode a donc été mise en oeuvre dans le but d'analyser la composition isotopique du méthane, du protoxyde d'azote et du monoxyde de carbone dans la glace polaire. Néanmoins, par manque de temps, nous n'avons pu tester et valider cette nouvelle méthode pour l'analyse de la composition isotopique du CH_4 . Les tests ont donc été réalisés sur le CO et le N_2O .

III-4-2 Fusion

Le principe employé est la fusion sous vide et le transfert continu du gaz relargué, dans un piège froid à la température de l'hélium liquide (-260°C).

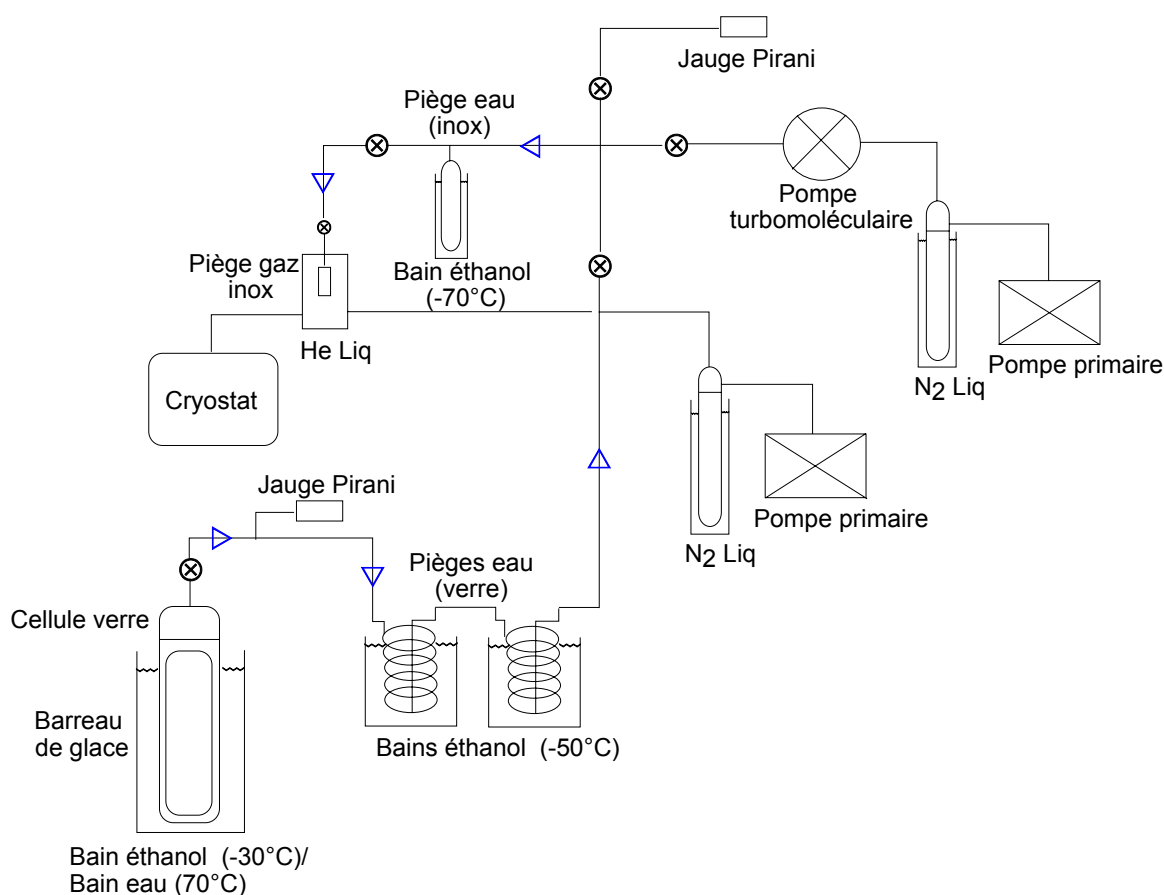


Figure III-16 : Schéma de la ligne d'extraction de l'air piégé dans la glace.

Le barreau de glace est conditionné de la même manière et placé dans les mêmes cellules en verre que pour la méthode de fusion-regel. La cellule est plongée dans un bain d'éthanol à -30°C , puis mise sous vide (entre 5.10^{-3} et 1.10^{-2} mbar). Une fois le vide atteint, la cellule est isolée du système de pompage (vanne SVT fermée) et plongée dans un bain d'eau chaude maintenu entre 60 et 70°C . La fusion du barreau de glace est amorcée pendant 1 à 2 minutes, puis la ligne est mise en statique (vanne pompe fermée), la vanne SVT est ouverte et le gaz libéré est alors transféré dans un piège froid en inox à -260°C . Afin de piéger la vapeur d'eau issue de la fusion de la glace, deux pièges en verre et un piège en inox plongés dans des bains d'éthanol maintenus à -50°C et -70°C respectivement sont utilisés. Le transfert du gaz a lieu jusqu'à ce que la fusion du barreau de glace soit complète. Une fois l'extraction effectuée, le piège froid est alors isolé de la ligne ; il peut ensuite être connecté au système d'analyse isotopique décrit précédemment.

III-4-2-1 Tests CO

Ces tests ont été effectués à la même période que les tests réalisés sur l'air du névé. Ainsi, les raisons décrites dans le paragraphe précédent nous ont empêchés de poursuivre les essais sur l'extraction du CO piégé dans la glace, au-delà de ce qui est discuté ci-dessous, et les tests ont alors été stoppés en l'état.

La première étape de l'évaluation de la méthode de fusion sous vide consiste à vérifier que le processus d'extraction lui-même n'introduit pas d'artefact sur la teneur et la composition isotopique du monoxyde de carbone.

✓ Transfert de gaz standard

Le transfert du gaz standard csiro 1636 est effectué depuis une bouteille en verre de 500 ml à travers la ligne jusqu'au piège froid. Ce test a pour but de vérifier si la ligne de transfert elle-même n'introduit pas de fractionnement. Des triplicats sont réalisés et analysés. D'après les résultats obtenus et regroupés dans le tableau *III-2*, il semble que le transfert continu sous vide n'introduise pas de fractionnement sur la composition isotopique du CO.

✓ Tests sur la glace sans bulle et gaz standard

Le moyen idéal pour évaluer l'influence de la méthode expérimentale sur la composition isotopique des bulles d'air dans la glace serait de disposer d'une glace artificielle renfermant de l'air de composition isotopique connue. Une telle glace est actuellement impossible à réaliser. La méthode mise en œuvre consiste à utiliser de la glace sans bulle à laquelle du gaz standard est ajouté. Cette glace sans bulle est obtenue par un regel lent d'eau ultra-pure à 0°C, maintenue sous agitation. L'ajout de gaz, en quantité voisine de celle rencontrée pour un échantillon de glace naturelle (100 cm³ d'air pour 1 kg de glace), est effectué après la mise sous vide de la cellule contenant l'échantillon de glace sans bulle (environ 1 kg). La cellule, en vide statique, est ensuite introduite dans un bain d'eau chaude et dès que la fusion est amorcée (au bout de 2 minutes environ), le transfert peut avoir lieu (ouverture de la vanne SVT). Ce transfert prend fin lorsque la totalité de la glace est fondue.

Quatre réplicats sont analysés. D'après les résultats obtenus et récapitulés dans le tableau III-2, il apparaît que l'extraction sous vide avec transfert continu du gaz a peu d'effet sur le rapport ¹³C/¹²C mais un impact plus important sur le rapport ¹⁸O/¹⁶O. Cependant, ce dernier effet pourrait être dû en partie à la variabilité plus importante observée sur le δ¹⁸O dans le paragraphe III-3-3-3.

	δ ¹³ CO (‰VPDB)	δC ¹⁸ O (‰VSMOW)
Csiro1636 transfert sec	-33.96±0.28	-6.46±0.11
Valeur csiro1636	-33.98	-6.45
Glace sans bulle + csiro 1636	-33.31±0.11	-7.04±0.96
Valeur csiro1636	-32.77±0.05	-6.25±0.56

Tableau III-2 : Composition isotopique du CO obtenue après différents tests

III-4-2-2 Tests N₂O

De la même façon que pour le CO, des tests doivent être effectués afin de valider la méthode d'extraction sous vide avec transfert continu du N₂O piégé dans la glace.

✓ Tests sur la glace sans bulle (blancs)

Un barreau de glace sans bulle d'environ 1 kg est introduit dans la cellule en verre puis il est mis sous vide. La fusion et le transfert se déroule comme décrit plus haut. Le but de ce test est de vérifier qu'aucun gaz n'est effectivement transféré et donc qu'aucune fuite n'a lieu sur la ligne d'extraction.

Trois répliquats sont réalisés. L'analyse conséquente à cette fusion montre l'absence d'air dans le piège en inox. Il apparaît donc que la méthode de fusion sous vide n'introduit pas de contamination.

✓ Tests sur la glace sans bulle et gaz standard

La même procédure que celle utilisée pour le CO est employée pour le N₂O. Le gaz standard ajouté à la glace sans bulle est le gaz Scott Marin cylindre 25 (SM 25).

Trois répliquats sont analysés. Le gaz SM 25 a été mesuré le même jour que les cinq répliquats. Les résultats observés sont récapitulés dans le tableau III-3. Il apparaît qu'aucun fractionnement significatif n'est introduit. La différence de 20 ppbv entre le standard pur et le standard + glace sans bulle peut être due à un dysfonctionnement du régulateur de débit ou du manomètre placés au début de la ligne d'analyse, lors du passage des échantillons de glace sans bulle, en raison de la très faible quantité d'air présente dans le piège. Cette différence ne sera pas considérée comme l'introduction d'une contamination (étant donné les résultats obtenus sur la composition isotopique), mais plutôt comme un décalage. Ainsi, pour les analyses futures, un décalage de -20 ppbv sur les valeurs obtenues pour l'analyse du N₂O présent dans la glace sera appliqué.

	$\delta^{15}\text{N}$ (‰-VPDB)	$^{18}\delta^{15}\text{N}$ (‰-VPDB)	$^{28}\delta^{15}\text{N}$ (‰-VPDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰-VSMOW)	Rapport de mélange (ppbv)
SM 25 + glace sans bulle	6.62±0.11	-16.88±0.82	30.13±1.04	44.55±0.50	347±5
SM 25	6.719±0.008	-16.368±1.368	29.768±1.369	44.044±0.222	326±3

Tableau III-3 : Composition isotopique du N₂O obtenue après extraction de la glace

✓ *Effet de la solubilité du N₂O dans l'eau*

La solubilité du N₂O se situe entre celle du CH₄ (0.002 mol.l⁻¹.bar⁻¹ à 0°C) et celle du CO₂ (0.4 mol.l⁻¹.bar⁻¹ à 0°C). Il est donc nécessaire de vérifier l'impact de cette solubilité sur le fractionnement isotopique du N₂O contenu dans les bulles d'air piégées dans la glace, lorsque ces bulles s'échappent de celle-ci pendant la fusion.

Dans la méthode que nous avons développée, le gaz libéré est transféré dans le piège froid en quelques secondes, et l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide n'est jamais atteint. Prenons cependant le cas d'école extrême, où les deux phases atteignent l'équilibre, et où la quantité de gaz dissous ne revient pas à l'état gazeux (tout le gaz dissous reste dissous) ; vérifions alors le fractionnement induit par la solubilité du N₂O.

Selon la conservation du bilan de masse, nous avons [Knox et al., 1992] :

$$\delta_G^i V_G^i = (\delta_G^f V_G^f) + (\delta_D^f V_D^f) \quad (\text{III-14})$$

avec,

δ_G^i, V_G^i , la composition isotopique et le volume du gaz initiaux (avant dissolution)

δ_G^f, V_G^f , la composition isotopique et le volume du gaz finaux (après dissolution)

$\delta_D^f V_D^f$, la composition isotopique et le volume du gaz dissout

$$\delta_G^f = \frac{\delta_G^i V_G^i - \delta_D^f V_D^f}{V_G^f} \quad (\text{III-15})$$

Or, le coefficient de fractionnement à l'équilibre est égal à :

$$\alpha_{eq} = \frac{(H/L)_D}{(H/L)_G} = \frac{\delta_D^f}{\delta_G^f} \quad (\text{III-16})$$

avec,

- H la concentration de la variété isotopique lourde
- L la concentration de la variété isotopique légère
- D la phase Dissoute
- G la phase Gazeuse

En posant S , le coefficient de solubilité du N_2O dans l'eau, l'équation III-15 devient :

$$\delta_G^f = \frac{\delta_G^i V_G^i - S \times (\alpha_{eq} \delta_G^f) \times V_G^i}{(1 - S) \times V_G^i} \quad (III-17)$$

après simplification, nous obtenons :

$$\delta_G^f = \frac{1}{1 + S(\alpha_{eq} - 1)} \times \delta_G^i \quad (III-18)$$

avec,

[Inoue and Mook, 1994]

$$\alpha_{eq}(^{15}N) = -0.75\text{‰}$$

$$\alpha_{eq}(^{18}O) = -1.06\text{‰}$$

[Weiss and Price, 1980]

$$S_{N_2O} = 0.005789 \text{ mol.l}^{-1}.\text{bar}^{-1} \text{ à } 0^\circ\text{C}$$

Ainsi, dans la cas extrême évoqué et pour les valeurs de $\delta^{15}N$ et $\delta^{18}O$ du N_2O atmosphérique (environ 7‰ et 45‰ respectivement), le fractionnement dû à la solubilité est inférieur à 0.001‰. Nous pouvons donc considérer que l'effet de la solubilité sur la composition isotopique du N_2O piégé dans la glace, lors de son transfert pendant la fusion, est négligeable.

La méthode d'extraction sous vide avec transfert continu peut alors être appliquée à l'analyse isotopique du protoxyde d'azote présent dans la glace polaire.

CHAPITRE IV Résultats et interprétation

IV-1 Résultats

IV-1-1 Le méthane

IV-1-1-1 Validation des mesures

Deux types de contrôle systématique ont tout d'abord permis de **valider chaque analyse** :

- 3 injections de standard interne (CO_2 N48 à -45.98‰) avant et 2 injections après chaque échantillon afin d'étalonner la mesure du $\delta^{13}\text{C}$ et d'évaluer la stabilité du spectromètre de masse au cours de chaque séquence d'analyse.
- 3 mesures consécutives du standard de contrôle csiro 1636 au préalable de chaque série d'analyse et 1 mesure tous les 2 à 3 échantillons, afin de vérifier la précision, la justesse et la reproductibilité externe de la mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'échantillon par le spectromètre de masse.

D'autre part, comme précisé dans le chapitre *III*, le contrôle de la stabilité du système et de la validité des mesures, **tout au long des diverses périodes d'analyses réalisées sur plusieurs mois**, est effectué par l'intermédiaire d'un standard externe, le csiro 1636. L'extraction du CH_4 de ce standard et la mesure de sa composition isotopique *via* notre système d'analyse nous a alors permis de suivre son évolution au cours des périodes de mesures.

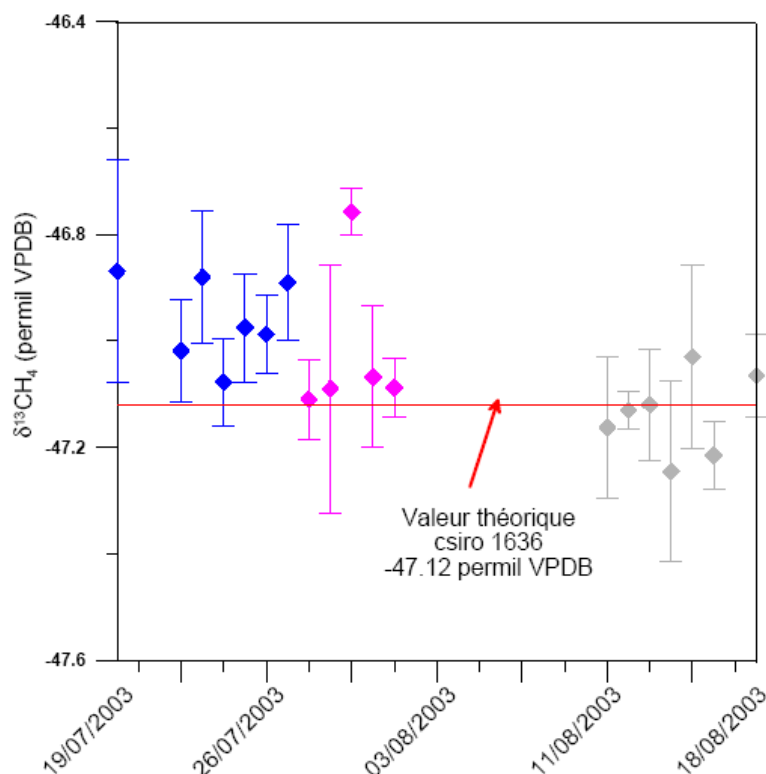


Figure IV-1 : Stabilité des mesures du standard externe csiro 1636.

- Symboles bleus : standard mesuré pendant l'analyse des échantillons de Pôle Sud
- Symboles roses : standard mesuré pendant l'analyse des échantillons de NGRIP
- Symboles gris : standard mesuré pendant l'analyse des échantillons de Berkner Island

D'après la figure IV-1, une tendance à l'allègement peut être observée entre le début et la fin des analyses, sur une période de 1 mois environ. Cet allègement entre la 1^{ère} et la dernière injection de standard, de l'ordre de 0.2‰, peut être dû à une dérive du standard interne CO₂, ou encore à la présence de vapeur d'eau dans le système, parasitant alors les mesures. L'écart entre la valeur moyenne des standards mesurés durant chaque série et la valeur théorique est de l'ordre de 0.16‰, 0.1‰ et 0.02‰ pour Pôle Sud, NGRIP et Berkner Island respectivement. D'autre part, la déviation standard observée sur chaque échantillon se situe entre 0.03 et 0.23‰, avec une valeur moyenne pour toute la période d'analyse de l'ordre de 0.11‰.

Ces diverses observations (tendance, écart avec la valeur théorique, déviation standard) pourraient alors intervenir dans les résultats obtenus sur les échantillons d'air du névé.

IV-1-1-2 Description des résultats

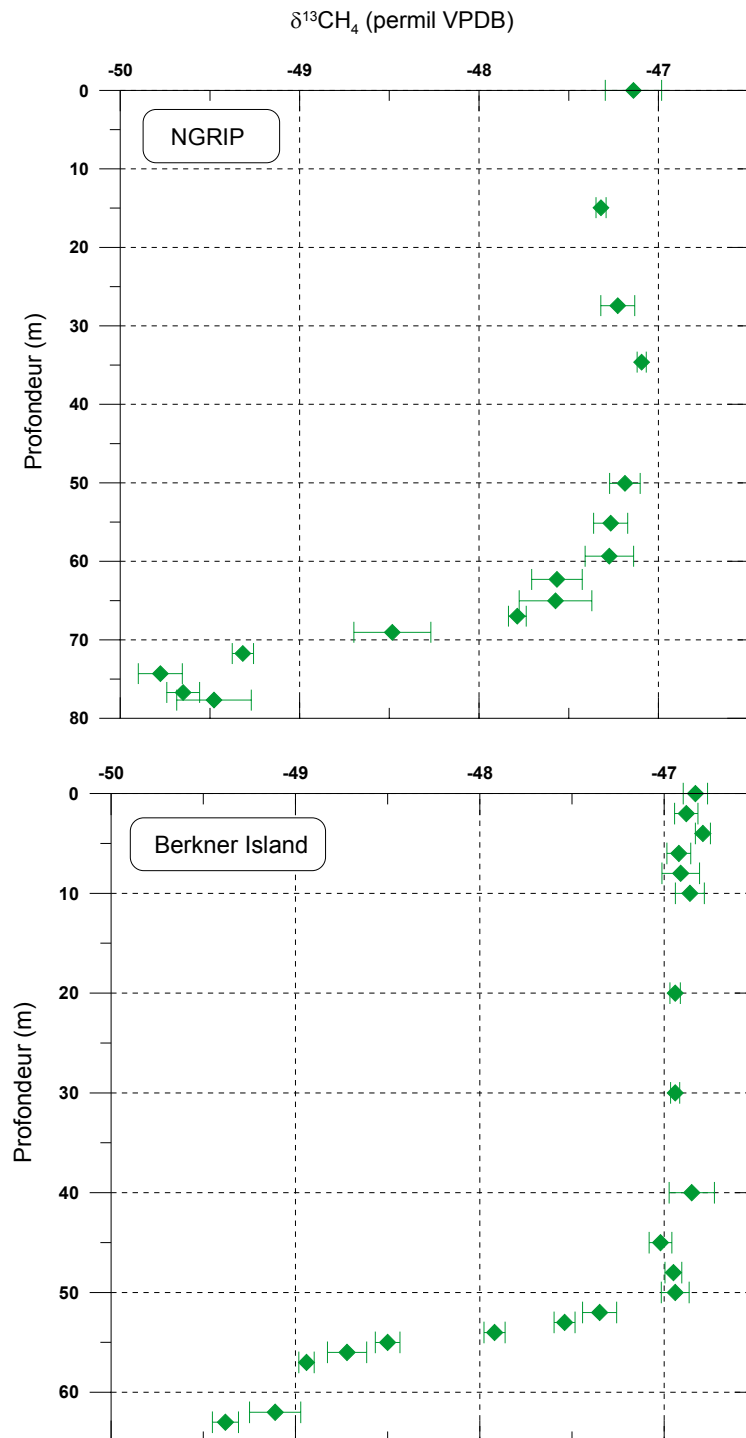


Figure IV-2 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans les névés de NGRIP et Berkner Island.

L'allure du signal isotopique en fonction de la profondeur dans le névé est identique pour les deux sites et présente trois zones distinctes :

- De la surface à environ 50-60 m suivant le site, le signal isotopique est grossièrement stable ; dans cette zone, tous les pores sont ouverts et l'air dans le névé peut communiquer avec l'atmosphère, avec une diffusivité relativement élevée.
- Autour de 50-60 m, un changement de pente apparaît, caractérisé par un brusque changement de pente ; cette zone correspond au début de la fermeture des pores.
- En-dessous du changement de pente, le signal isotopique diminue rapidement, jusqu'au terme de la fermeture des pores ; dans cette zone, la porosité fermée augmente, impliquant alors une diminution des échanges gazeux avec l'atmosphère et une augmentation rapide de l'âge de l'air avec la profondeur.

Bien que les profils présentent la même forme globale, chaque site exhibe néanmoins des particularités.

✓ *NGRIP*

L'écart-type sur les mesures est de 0.11‰ en moyenne.

L'amplitude du signal observé est de l'ordre de 2.5‰, avec une valeur en surface de -47.14 ± 0.16 ‰, correspondant à la composition isotopique du CH₄ au début de l'été boréal 2001 AD. Cette valeur est légèrement plus élevée que la valeur mesurée directement dans l'atmosphère à Alert par la NOAA (figure IV-3).

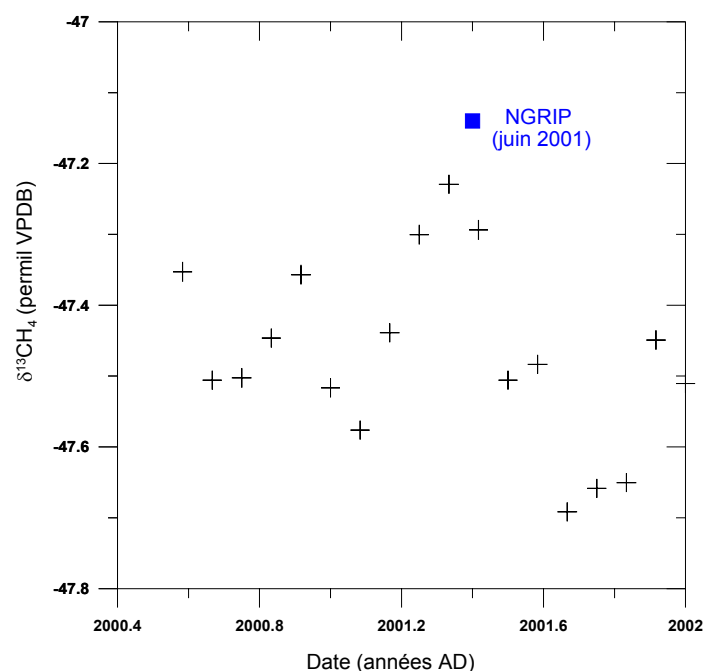


Figure IV-3 : $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique à Alert (croix noires) et NGRIP à la date du prélèvement en surface (carré bleu).

Dans les 35 premiers mètres, le signal isotopique a une forme concave avec un minimum autour de 15 m. Plusieurs facteurs peuvent provoquer cette incursion vers des valeurs plus légères.

Tout d'abord, la diffusion thermique due aux variations saisonnières de température peut être présente dans les premiers mètres du névé. Plaçant temporairement entre parenthèses l'hypothèse d'un névé isotherme, le gradient thermique ainsi formé et la diffusion qui l'accompagne peuvent créer un fractionnement isotopique.

D'autre part, le névé peut avoir enregistré le cycle saisonnier observé sur les isotopes du CH_4 atmosphérique.

Enfin, cet allègement peut être le signe d'une tendance réelle sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère.

Aux environs de 60 m, le signal s'allège fortement pour atteindre un minimum de $-49.77 \pm 0.12\text{‰}$ à 75 m, avant de s'alourdir à nouveau jusqu'au terme de la transition névé-glace. Cette inversion, observée également au site de Pôle Sud ([Aballain, 2002]; cf paragraphe suivant) peut être expliquée par le gradient diffusionnel lié au changement de concentration du méthane au cours des deux cents dernières années.

En effet, de 1000 AD à environ 1750 AD, le rapport de mélange du CH_4 atmosphérique est resté approximativement constant. Lorsque le CH_4 diffusait dans le névé,

aucun gradient de concentration n'existait et le seul fractionnement ayant lieu était dû au fractionnement gravitationnel ; le système était alors à l'équilibre (rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ constant et plus lourd que le signal atmosphérique d'environ 0.2‰). A partir de 1750 AD, le rapport de mélange du CH_4 a augmenté de façon exponentielle ; ainsi, depuis cette époque, un gradient de concentration existe dans le névé, ajoutant alors au fractionnement gravitationnel, un fractionnement diffusionnel. La différence de vitesse de diffusion entre les deux isotopologues du CH_4 crée ainsi dans le névé, une zone de déséquilibre au sein de laquelle l'augmentation de la concentration en $^{12}\text{CH}_4$ est en avance sur le $^{13}\text{CH}_4$. La forme du signal observé au fond du névé est ainsi fonction de la position relative de la transition névé-glace par rapport à la zone de déséquilibre à l'instant t du prélèvement. Cette observation démontre que le signal mesuré à NGRIP couvre une période de temps plus longue que Dôme C et Queen Maud Land [Bräunlich *et al.*, 2001c].

✓ Berkner Island

L'incertitude moyenne sur les mesures est de 0.07‰, montrant alors une meilleure précision sur les valeurs obtenues à Berkner Island qu'à NGRIP, en particulier au niveau du changement de pente.

L'amplitude du signal isotopique sur toute la profondeur du névé est de l'ordre de 2.55‰, avec une valeur en surface de -46.83 ± 0.06 ‰. La valeur isotopique de l'air ambiant, plus lourde à Berkner Island qu'à NGRIP, reflète le gradient interpolaire actuel du $\delta^{13}\text{CH}_4$ (cf chapitre I). En outre, les deux prélèvements étant espacés de deux ans, une tendance sur le signal isotopique entre 2001 et 2003 AD peut expliquer une fraction de cette différence. Cette valeur est également plus lourde que celle mesurée directement dans l'atmosphère à Pôle Sud par la NOAA, d'environ 0.1‰ (figure IV-4). Cette différence (faible) peut être due, soit à une variation du signal isotopique d'un jour à l'autre, soit à une différence dans la mesure du rapport isotopique (standards, méthode de prélèvement, méthode d'analyse, etc...).

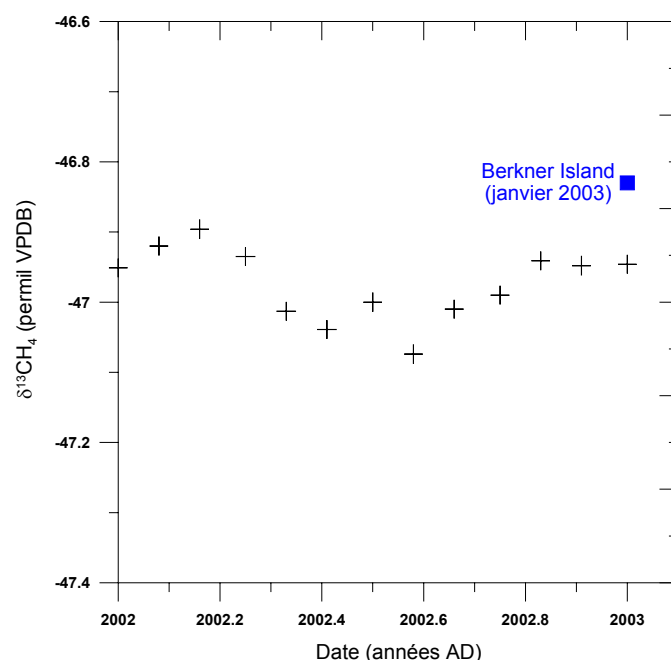


Figure IV-4 : $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique à Pôle Sud (croix noires) et Berkner Island à la date du prélèvement en surface (carré bleu).

Jusqu'au changement de pente, autour de 50 m, il semble que le signal soit relativement stable, bien que le 3^e point apparaisse sensiblement plus lourd que les autres.

En-dessous de 50 m, le signal s'allège fortement pour atteindre un minimum à 63 m, au terme de la transition névé-glace. Il apparaît cependant que les deux derniers points (62 et 63 m) ne sont pas alignés sur la pente formée par les points précédents et indiquent un ralentissement dans l'allègement du signal. La déviation standard pour ces deux points est faible ce qui permet d'exclure une erreur analytique. Il semble que ces points soient plus enrichis que ce qu'ils ne devraient être, et donc qu'ils aient une signature isotopique caractéristique de l'air plus jeune.

Lors du prélèvement sur le terrain, à 60 m, le rapport de mélange du CO_2 analysé au LICOR ne s'est pas stabilisé et se situait à une valeur supérieure à celle correspondant à 59 m. A 61 m, la même observation a été faite. Toutefois, à 62 m, le rapport de mélange du CO_2 s'est stabilisé à une valeur d'environ 316 ppmv, et l'échantillonnage a alors pu avoir lieu. Il en a été de même à 63 m, dernière profondeur avant le close-off, estimé à 64 m. Plusieurs origines du phénomène observé à 60 et 61 m peuvent être proposées :

- La présence de couches de fusion rendant le névé imperméable pourrait expliquer la non-stabilisation du rapport de mélange ; dans ce cas, l'air pompé parviendrait de

« poches » situées au-dessus de 60 m et pourrait donc être plus concentré que ce qui est attendu. Néanmoins, aucune couche de fusion n'ayant été observée, cette hypothèse peut être exclue.

- La transition névé-glace pourrait se situer à 60 m ; dans ce cas, l'air pompé à 62 et 63 m pourrait parvenir de la réouverture des pores fermés.

Nous pouvons en outre nous poser la question de l'origine de la composition isotopique alourdie des deux derniers points à 62 et 63 m. Un tel signal pourrait provenir :

- D'air plus jeune ; dans ce cas, soit l'air pompé provient de couches supérieures, soit l'air pompé a été contaminé par de l'air ambiant par l'intermédiaire d'une fuite pouvant survenir à différents endroits de la ligne : mauvaise étanchéité du manchon, fuite au niveau des raccords entre les pompes, etc...
- D'un changement conséquent dans la contribution des différentes sources de CH₄ à l'époque où cet air a été piégé.

Des mesures réalisées sur d'autres gaz, au sein d'autres laboratoires du consortium Cryostat semblent montrer une forte augmentation de leur rapport de mélange à ces deux profondeurs, en particulier pour les halocarbones (HCFC-141b, *Sturges, communication personnelle*), tendant alors à confirmer la présence d'une fuite (contamination). Toutefois, dans ce cas précis, une augmentation abrupte du rapport de mélange (multiplié par 3.5) est observée à partir de 58 m. Une éventuelle contamination pourrait donc avoir eu lieu à partir de cette profondeur.

A l'opposé, le rapport de mélange du CO₂ contrôlé par le LICOR était stable, à 62 et 63 m, et à un niveau très inférieur au niveau actuel (316 ppmv pour 360 ppmv en surface) ; si une fuite avait eu lieu, il est cohérent de penser que ce rapport de mélange pourrait être plus élevé et instable. En outre, aucune baisse de pression à l'intérieur du manchon n'a été observée, permettant d'exclure une éventuelle contamination à ce niveau de la ligne de prélèvement.

Pour la suite de ce travail et dans l'attente de nouveaux résultats concernant d'autres gaz, permettant de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une contamination, nous avons

décidé de générer des scénarii isotopiques atmosphériques à partir des deux séries de données : la première, complète comporte tous les points mesurés de 0 à 63 m, tandis que la deuxième sera amputée des deux derniers points à 62 et 63 m et s'étendra de 0 à 57 m.

✓ *Pôle Sud*

L'intérêt, développé dans le chapitre II, d'analyser l'air présent dans le névé de Pôle Sud réside dans l'âge exceptionnellement élevé du gaz au fond du névé (100 ans environ), permettant de contraindre l'évolution du signal atmosphérique sur une longue période de temps.

Des échantillons d'air ont été prélevés dans le névé de Pôle Sud en 1995 AD et 2001 AD ; ils ont ensuite été analysés en collaboration avec T. Sowers (Université de Penn State – PSU) dans deux laboratoires différents : le PSU et le LGGE. Les deux échantillonnages fournissent l'opportunité d'établir l'évolution des profils de l'air au sein du névé d'un seul site, sur une période de 6 ans. La mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans deux laboratoires différents permet de comparer les méthodes employées et les résultats obtenus. L'utilisation de deux modèles différents dans le but d'établir des scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère au cours du temps, permet de mettre en évidence d'une part, leur similarité ainsi que la validité de la paramétrisation des processus physiques de mélange et de piégeage de l'air, d'autre part, la prise en compte des principaux facteurs contrôlant le transport des gaz dans le névé.

En outre, des enregistrements de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans les bulles d'air piégées dans la glace de Siple Dome (Antarctique 81°S, 148°W) ont été réalisés et ont ainsi permis d'avoir accès à la composition isotopique du méthane atmosphérique en période pré-industrielle.

Les résultats ainsi obtenus sont décrits dans un article prochainement soumis, inséré dans le paragraphe IV-1-1-7.

IV-1-1-3 Paramétrisation du modèle de diffusion

Les modèles de densification et de diffusivité décrits dans le chapitre II permettent de construire, respectivement, un profil de densité et un profil de tortuosité caractéristiques du névé étudié. Grâce à la relation II-5, les profils de diffusivité effective de n'importe quel gaz,

et en particulier du CO₂ et du CH₄, peuvent être déduits du profil de tortuosité et du coefficient de diffusion moléculaire du gaz considéré dans l'air. De façon générale, il est difficile d'obtenir un profil de tortuosité permettant de reproduire exactement les données mesurées dans le névé. Ainsi, une tortuosité moyenne peut être proposée, encadrée par une enveloppe supérieure et inférieure ; cette enveloppe se retrouve donc sur le profil de diffusivité moyen, impliquant alors une certaine erreur sur ce même profil utilisé par la suite. Or, ce profil de diffusivité est l'un des paramètres de base utilisés pour la génération des scénarii isotopiques atmosphériques. Il est alors important de garder en mémoire l'erreur associée à la détermination de ce profil et l'influence qu'elle peut avoir sur les scénarii modélisés.

Les profils de densité et de diffusivité, obtenus ici avec le CO₂ (cf chapitre II) doivent être validés. Pour cela, ils sont testés contre l'historique du rapport de mélange du CH₄ dans l'atmosphère.

- Dans le cas de **Berkner Island**, pour le profil complet et pour le profil jusqu'à 57 m (profil de diffusivité spécifique), ce scénario a été construit en utilisant les mesures de glace de DE08 et DSS de 1700 à 1978 AD [*Etheridge et al.*, 1998a], les mesures atmosphériques à Cape Grim de 1978 à 1983 AD [*Langenfelds et al.*, 1996] et les mesures atmosphériques directes à Pôle Sud de 1983 à 2003 AD (date du prélèvement d'air) (<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4/flask/month/spomm.ch4>).
- Dans le cas de **NGRIP**, le scénario de Berkner Island, auquel 8% ont été ajoutés (gradient interpolaire, [*Dlugokencky et al.*, 1994(b)]), est utilisé de 1700 à 1983 AD. Les données atmosphériques de la NOAA, mesurées à Alert ont été ajoutées de 1983 à 2001 AD (date du prélèvement juin 2001) (<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4/flask/month/altmm.ch4>).

Pour chaque site, l'enregistrement atmosphérique a été introduit en entrée du modèle de diffusion en mode direct pour obtenir, en sortie, le profil du rapport de mélange du CH₄ dans le névé. Les données expérimentales ainsi que le profil modélisé sont représentés dans la figure IV-5.

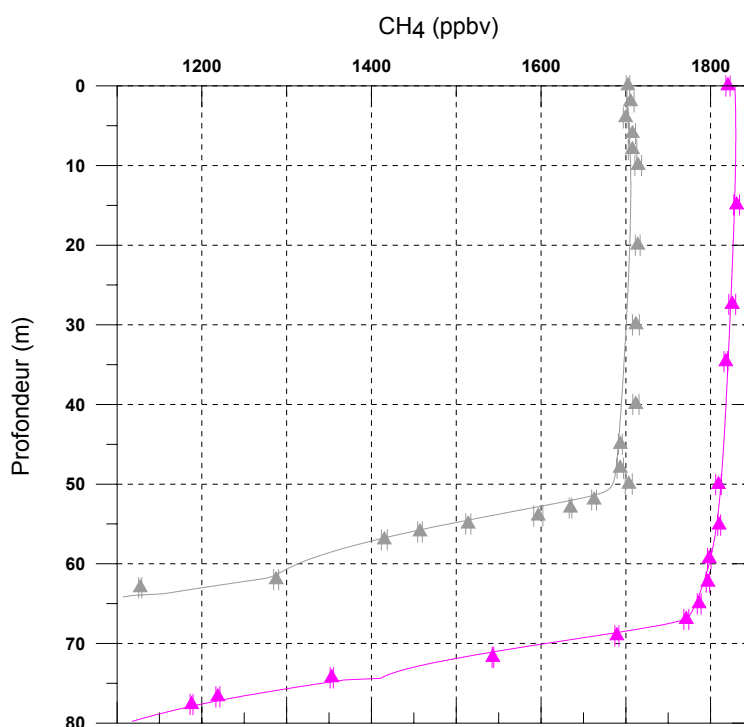


Figure IV-5 : Rapport de mélange du CH₄ – Profils expérimental et modélisé.

- Symboles roses : névé de NGRIP
 - Symboles gris : névé de Berkner Island
- **Berkner Island** : L'écart moyen entre les données mesurées et les données modélisées est d'environ 6 ppbv, depuis la surface jusqu'au changement de pente. Dans cette zone, le modèle ainsi que les profils utilisés sont alors correctement contraints. De 50 à 63 m, l'écart moyen augmente pour se situer autour de 31 ppbv. Comme attendu, dès que la zone est constituée à la fois de pores ouverts et fermés, il devient plus difficile de contraindre le profil de diffusivité, ce qui entraîne une incertitude plus importante sur les profils ensuite modélisés. Malgré cet écart au fond du névé, les profils de diffusivité et densité seront utilisés dans la suite de l'exploitation des résultats.
- **NGRIP** : L'écart moyen entre le profil expérimental et le profil modélisé est de 3 ppbv environ, de la surface au changement de pente. L'adéquation entre modèle et mesures est alors excellente. Cet écart est légèrement plus élevé en surface, ce qui peut s'expliquer par la variabilité journalière du CH₄ sur ce type de site en hémisphère nord (différence entre notre prélèvement réalisé le 27/05/01 et une valeur moyenne mensuelle de la NOAA). La différence entre mesures et modèle est ensuite de l'ordre

de 29 ppbv, à partir du changement de pente, jusqu'au fond du névé. Une fois encore, nous pouvons constater que le fond du névé est moins bien contraint, ce qui ne constitue pas une surprise. Les mêmes conclusions qu'à Berkner Island peuvent être tirée et les profils de diffusivité et de densité seront utilisés dans la suite de la modélisation.

IV-1-1-4 Distribution en âge

Dans le chapitre II, nous avons vu qu'il est possible d'obtenir une distribution en âge du gaz dans le névé et *a fortiori* d'avoir accès à l'âge moyen du gaz au changement de pente ainsi qu'au fond du névé ; ceci peut être réalisé *via* l'utilisation du modèle de diffusion en mode inverse [Rommelaere et al., 1997(a)].

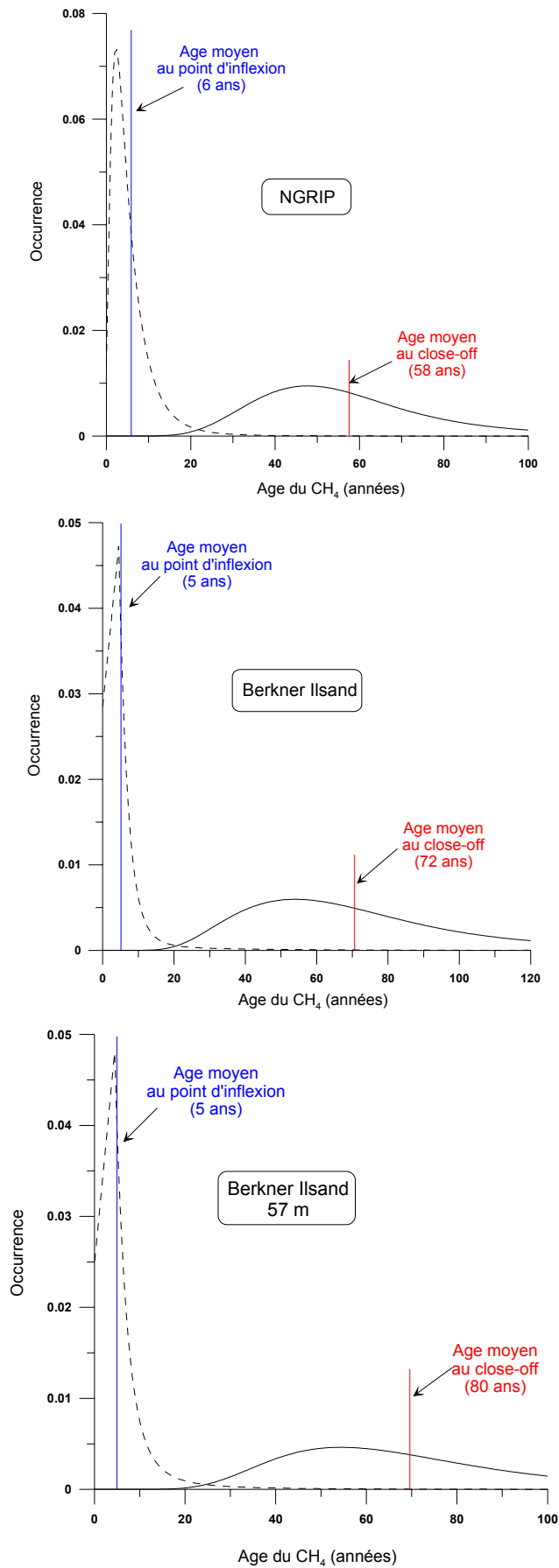


Figure IV-6 : Distribution en âge du CH_4 dans les névés de NGRIP et Berkner Island.

D'après la figure IV-6, tandis que l'âge du CH₄ au niveau du changement de pente est similaire sur les deux sites, il semble que le CH₄ au fond du névé de NGRIP soit plus jeune qu'au fond du névé de Berkner Island. Le profil de diffusivité généré jusqu'à 57 m, conduit à un âge plus important au fond du névé (close-off toujours à 64 m) que le profil complet. En effet, pour représenter les deux derniers points du profil complet, le modèle doit générer une diffusivité relativement élevée. Au contraire, en l'absence des deux derniers points, le modèle tend vers une diffusivité plus faible au fond du névé, impliquant alors un âge plus élevé.

Le profil de tortuosité étant l'un des paramètres permettant de construire la fonction de distribution en âge, il est important de noter l'incertitude alors liée à la détermination de cette fonction. Ainsi, au changement de pente, cette incertitude est de l'ordre de ± 2.5 ans, tandis qu'au fond du névé, elle est d'environ ± 8 ans.

IV-1-1-5 Construction des scénarii isotopiques atmosphériques

Les scénarii d'évolution de la composition isotopique du CH₄ dans l'atmosphère peuvent être obtenus *via* le modèle type Monte-Carlo décrit dans le chapitre II. Pour chaque site, les deux équations polynomiale du 3^e ordre et exponentielle sont utilisées. Les paramètres intervenant dans la construction des scénarii sont récapitulés dans le tableau IV-1. D'autre part, les scénarii ont été générés soit en utilisant des mesures isotopiques atmosphériques permettant de contraindre le modèle sur la période récente, soit en imposant uniquement la valeur initiale correspondant à la surface. Pour davantage de clarté dans la suite de la discussion, nous désignerons par « avec scénario » ou « avec contrainte », le 1^{er} cas, et « sans scénario » ou « sans contrainte », le 2nd cas. Dans le 1^{er} cas, les données utilisées et le scénario en résultant sont les suivants :

- **NGRIP** : le scénario isotopique atmosphérique utilisé contraint le modèle de 2001 AD (date du prélèvement) à 1999 AD. Il s'agit d'un signal sinusoïdal représentant les variations saisonnières du signal isotopique, construit à partir de la valeur du $\delta^{13}\text{CH}_4$ mesurée à la surface du névé (correspondant à 2001) ; son amplitude et sa phase sont contraintes par les données observées aux hautes latitudes de l'hémisphère nord (Alert - [Marik, 1998]). Un signal saisonnier a été introduit dans le but d'évaluer sa contribution à l'incurvation observée vers 15 m.

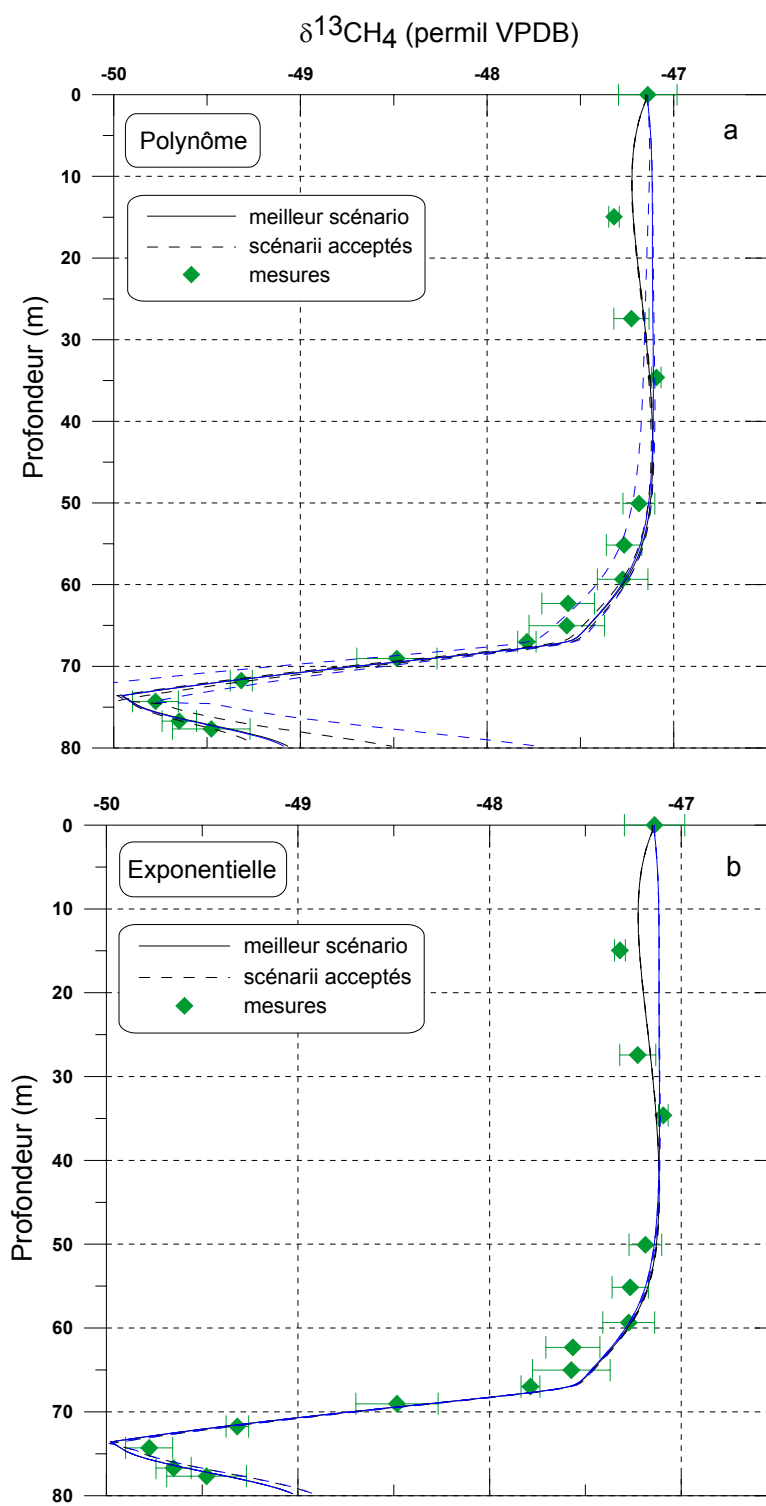
- **Berkner Island** : Le scénario isotopique atmosphérique utilisé est construit à partir des mesures atmosphériques directes réalisées à Pôle Sud de 1998 à 2001 AD par la NOAA (<ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4c13/flask>) complétée grâce à une interpolation linéaire jusqu'à la mesure de la composition isotopique du CH₄ réalisée à la surface du névé de Berkner Island en 2003 AD.

	Polynôme 3 ^e degré	Exponentielle
D ₁₂ CH ₄ /D _{CO2}	1.415	1.415
D ₁₃ CH ₄ /D _{CO2}	1.3889	1.3889
NGRIP		
χ^2	0.16	0.16
Paramètres libres	a=-0.03+(i-1)×0.003 b=-0.0005+(i-1)×0.00005 c=-0.0000015+(i-1)×0.0000005	b=-5+(i-1)×0.005 c=-0.015+(i-1)×0.0005
Nombre scénarii testés	1500	1600
Berkner Island		
χ^2	1	1.8
Paramètres libres	a=-0.03+(i-1)×0.003 b=-0.0005+(i-1)×0.00005 c=-0.0000015+(i-1)×0.0000005	b=-5+(i-1)×0.005 c=-0.015+(i-1)×0.0005
Nombre scénarii testés	1500	400
Berkner Island – 57 m		
χ^2	0.16	0.1
Paramètres libres	a=-0.03+(i-1)×0.003 b=-0.001+(i-1)×0.00005 c=-0.0000015+(i-1)×0.0000005	b=-5+(i-1)×0.005 c=-0.015+(i-1)×0.0005
Nombre scénarii testés	1500	400

Tableau IV-1 : Récapitulatif des paramètres utilisés pour la construction des scénarii à NGRIP et Berkner Island.

IV-1-1-6 Comparaison modèle / mesures

✓ NGRIP



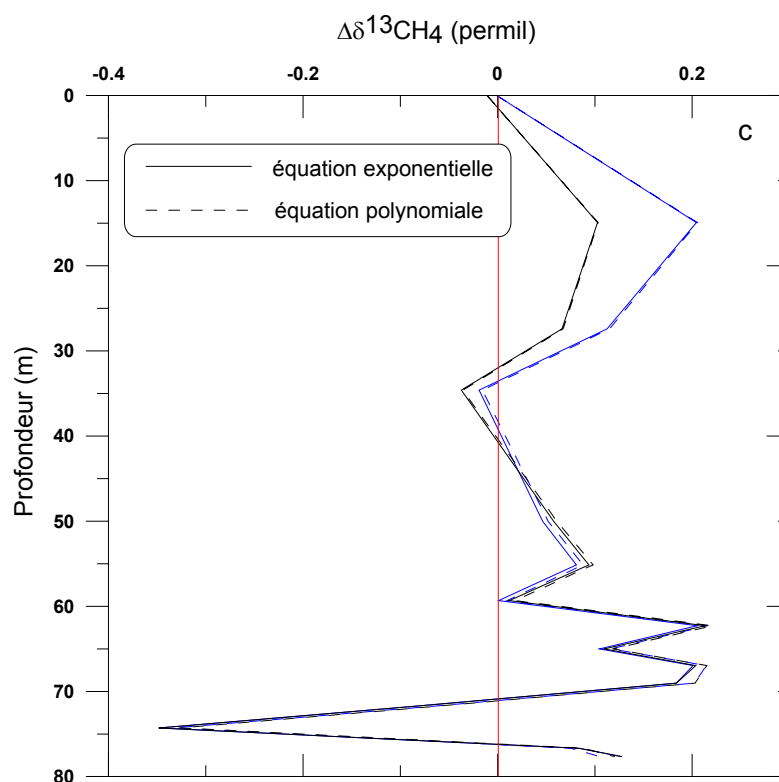


Figure IV-7 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de NGRIP (a et b), et écart mesures / modèle (c)

- Courbes noires : avec contrainte isotopique en entrée
- Courbes bleues : sans contrainte en entrée

► Au-dessus du changement de pente

Fonction polynomiale

Alors que le meilleur profil modélisé en imposant uniquement la composition isotopique en 2001 AD (correspondant à la surface) montre un signal stable, de 0 à 60 m environ, le profil obtenu en introduisant un signal saisonnier parvient à reproduire, presque en totalité, l'allègement du signal observé à 15 m. La figure IV-7-c met clairement en évidence que ce dernier profil représente de façon plus correcte les valeurs mesurées dans le névé, en particulier jusqu'à 45 m environ. Entre 45 et 60 m, les deux profils modélisés sont très similaires. Nous avons vu que l'âge du CH_4 au changement de pente est de l'ordre de 6 ans ; or, le modèle est contraint sur les 2 premières années (2001 à 1999 AD). Ainsi, au-delà de ces deux années, le modèle n'est plus contraint, et les profils modélisés à partir des deux types de « scénarii » devraient être identiques. C'est ce que nous observons effectivement, à partir de 45 m environ.

Fonction exponentielle

L'utilisation de l'équation exponentielle conduit aux mêmes profils que l'équation polynomiale, et par conséquent aux mêmes observations.

► *En-dessous du changement de pente*

Fonction polynomiale

Avec un âge du CH₄ supérieur à 6 ans, les profils obtenus avec ou sans contrainte en entrée du modèle sont bien-sûr identiques. Le point ayant la composition isotopique la plus faible est le point le moins bien représenté par le modèle, qui indique un signal encore plus léger, de 0.35‰. Cependant, l'inversion du signal au fond du névé est correctement représentée.

Fonction exponentielle

L'utilisation des équations exponentielle et polynomiale conduit à des profils identiques.

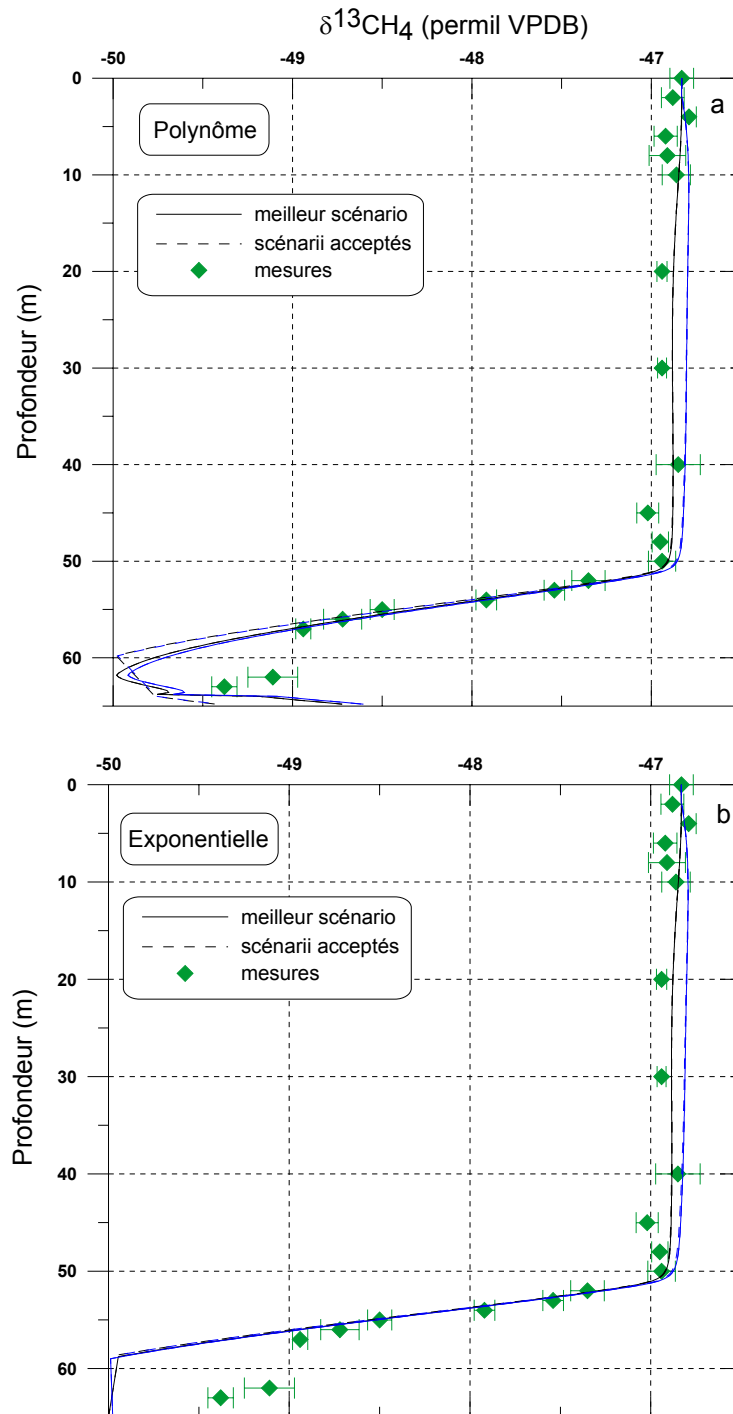
► *Synthèse*

De façon générale, le modèle parvient à reproduire correctement le profil mesuré. Il tend cependant à produire un signal isotopique plus lourd (maximum +0.2‰) que le profil expérimental, excepté pour le point exhibant la composition isotopique minimale (-0.35‰). Toutefois, un faible écart mesures / modèles n'est pas nécessairement synonyme d'un scénario atmosphérique convenable. Comme nous le verrons par la suite, des scénarii très différents peuvent reproduire les données avec un écart modèle / données similaire et faible.

La reproduction de l'allègement autour de 15 m par le scénario simulant un cycle saisonnier indique que le névé est encore influencé par les variations saisonnières à cette profondeur. Cependant, ce signal n'est pas suffisant pour expliquer la totalité de la forme concave. L'influence de la diffusion thermique mentionnée dans le paragraphe IV-1-1-2 pourrait être envisagée. Toutefois, le facteur de sensibilité thermique théorique (car jamais mesuré) du ¹³CH₄ par rapport au ¹²CH₄ est plus important. Lors d'un prélèvement en début d'été, le névé plus froid que l'atmosphère doit donc être légèrement enrichi en ¹³CH₄.

($\alpha_{245K}=0.00291$ pour le CH_4 dans N_2 , [Leuenberger and Lang, 2002]), phénomène opposé à nos observations. Il est donc probable que le signal observé à 15 m reflète la diffusion du signal saisonnier atmosphérique dont l'amplitude n'est pas totalement reproduite par le modèle en raison du profil de diffusivité imposé.

✓ *Berkner Island*



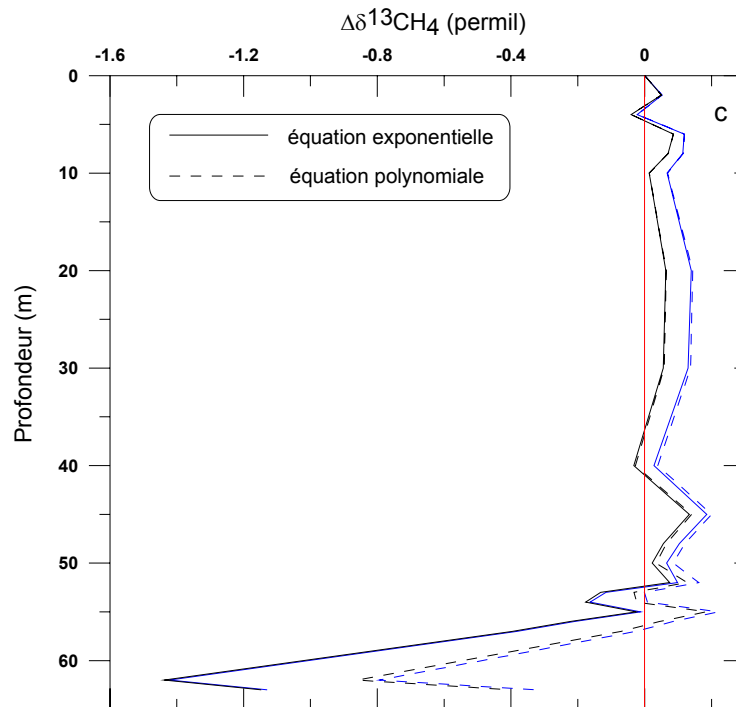


Figure IV-8 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island (a et b), et écart mesures / modèle (c)

- Courbes noires : avec contrainte isotopique en entrée
- Courbes bleues : sans contrainte en entrée

► *Au-dessus du changement de pente*

Fonction polynomiale

L'absence de contrainte en entrée du modèle conduit à un profil isotopique plus lourd que l'utilisation de données isotopiques (de 1998 à 2003 AD) et plus lourd que le profil expérimental. L'écart entre mesures et modèles est cependant faible, inférieur à 0.2‰.

Fonction exponentielle

Les profils obtenus *via* l'équation exponentielle sont strictement identiques à ceux obtenus par l'intermédiaire de la fonction polynomiale.

► *En-dessous du changement de pente*

Fonction polynomiale

Les profils générés par le modèle, d'une part en le contraignant uniquement avec la valeur en 2003 AD (en surface), d'autre part, en le contraignant par les mesures isotopiques de 2003 à 1998 AD sont identiques. Cette observation peut être expliquée de la même façon que pour NGRIP. En effet, dans ce cas, l'âge moyen du CH₄ au changement de pente est de l'ordre de 5 ans. Or, la contrainte utilisée s'étend de 2003 à 1998 AD, c'est-à-dire sur 5 ans. C'est donc la zone au-dessus de 50 m qui sera sous l'influence majeure du scénario isotopique. En-dessous de cette zone, l'influence de l'évolution atmosphérique sur les cinq dernières années devient minoritaire par rapport à l'évolution à plus long terme (cf distribution en âge paragraphe IV-1-1-4), et les profils doivent être similaires, avec ou sans contrainte.

Les deux derniers points à 62 et 63 m sont mal représentés ; les profils modélisés indiquent une valeur isotopique minimum autour de 60 m, puis montrent une inversion du signal qui se rapproche alors des points à 62 et 63 m.

Fonction exponentielle

De la même façon que pour l'équation polynomiale, l'équation exponentielle conduit à des profils identiques, avec ou sans contrainte en entrée du modèle.

Cette fonction ne parvient pas à reproduire les points à 62 et 63 m et conduit à signal isotopique beaucoup plus léger à ces profondeurs.

► *Synthèse*

Si les points à 62 et 63 m sont exclus, le modèle conduit, de façon générale à un signal isotopique plus lourd que le signal expérimental. L'utilisation d'une contrainte de 2003 à 1998 AD permet de reproduire de façon plus correcte les données mesurées dans le névé ($\Delta\delta^{13}\text{CH}_4 < 0.12\text{‰}$) que l'utilisation d'une contrainte ponctuelle en 2003 AD ($\Delta\delta^{13}\text{CH}_4 < 0.2\text{‰}$).

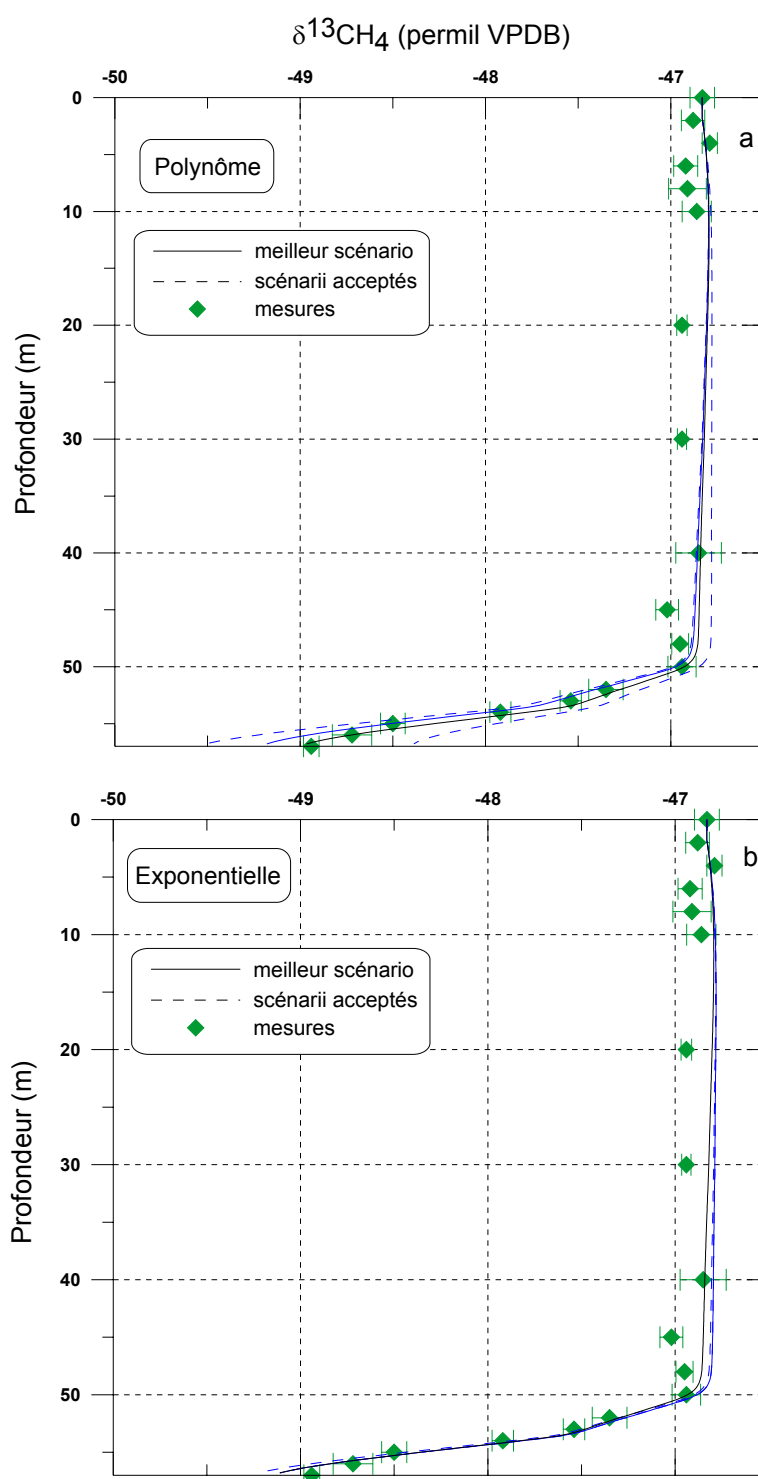
D'autre part, la figure IV-8-c montre que, en-dessous du changement de pente, l'utilisation de la fonction exponentielle conduit à un écart plus important avec les mesures que la fonction polynomiale, qui montre une inversion du signal autour de 60 m. Bien

qu'aucun point de mesure n'existe entre 59 et 62 m et donc ne puisse montrer expérimentalement cette inversion, plusieurs éléments tendent à confirmer la forme de ce signal :

- La distribution en âge du CH₄ (figure IV-6) montre un gaz plus vieux au fond du névé de Berkner Island qu'au fond du névé de NGRIP.
- Le rapport de mélange du CO₂ est similaire au fond du névé des deux sites ; il en est de même pour le rapport de mélange du CH₄ (corrigé du gradient interpolaire).
- Les mesures réalisées sur le terrain par l'analyseur de CO₂ (LICOR) montrent une stabilité du signal et permettent d'écarter l'hypothèse d'une fuite.
- Une inversion est mesurée et reproduite à NGRIP.

Cependant, nous avons précédemment souligné le doute subsistant sur la validité des échantillons à 62 et 63 m, et, à cause du manque de données au fond du névé, cette zone est mal contrainte. Ainsi, par prudence, nous avons décidé de modéliser le signal isotopique au sein du névé, en supprimant ces deux dernières profondeurs.

✓ Berkner Island – profil jusqu'à 57 m



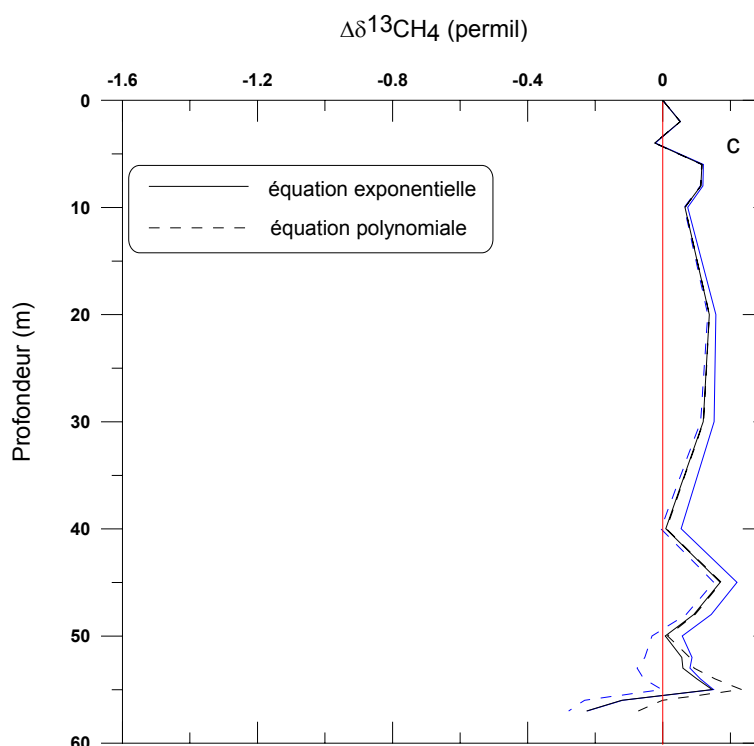


Figure IV-9 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island (a et b), et écart mesures / modèle (c)

- Courbes noires : avec contrainte isotopique en entrée
- Courbes bleues : sans contrainte en entrée

► *Au-dessus du changement de pente*

Fonction polynomiale

L'utilisation ou non d'une contrainte en entrée du modèle conduit à des profils relativement proches. Ces profils montrent un signal isotopique plus lourd que les mesures dans le névé.

Fonction exponentielle

Le profil généré en utilisant la contrainte ponctuelle en 2003 AD indique un signal isotopique plus lourd que le profil expérimental et plus lourd que le profil construit à partir des données de la NOAA. Dans ce dernier cas, le profil généré via l'exponentielle est identique à celui généré par le polynôme. Au contraire, en l'absence de contrainte, la fonction exponentielle conduit à un signal plus lourd que la fonction polynomiale.

► *En-dessous du changement de pente*

Fonction polynomiale

Contrairement à ce qui a été observé dans les autres cas étudiés, l'utilisation ou non de contrainte en entrée du modèle ne conduit pas à des profils identiques. Tandis que les données de la NOAA impliquent un signal isotopique plus lourd que le profil expérimental, la contrainte ponctuelle en 2003 AD induit un signal plus léger que les données. L'acceptation des scénarii est réalisée par le test du χ^2 (cf chapitre II). Pour chaque point, si l'écart entre la mesure et le modèle est inférieur au χ^2 , le scénario est accepté, sinon, il est rejeté. Dans ce test, chaque point a le même poids. Quelle que soit l'évolution considérée, et en particulier à long terme, un point proche de la surface, aura la même influence qu'un point au fond du névé. Dans ce profil jusqu'à 57 m, il y a peu de données en-dessous du changement de pente ; alors qu'elle représente l'évolution à long terme, cette zone a alors en réalité peu de poids par rapport à la partie supérieure du névé, ce qui explique une différence (faible) entre les deux scénarii utilisés.

Fonction exponentielle

En-dessous de 50 m, les profils obtenus avec ou sans contrainte se rapprochent, pour être confondus à partir de 55 m.

► *Synthèse*

De façon générale, les profils modélisés montrent un signal isotopique plus lourd que le profil expérimental. L'utilisation des mesures réalisées par la NOAA de 1998 à 2003 AD génère un profil isotopique dans le névé plus proche des mesures, que l'utilisation d'une contrainte ponctuelle correspondant à la date de prélèvement, en particulier, dans la zone se situant au-dessus du changement de pente. L'écart entre modèle et mesures est alors inférieur à 0.17‰ (excepté le dernier point, écart de 0.2‰).

IV-1-1-7 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère

Dans cet exercice de confrontation modèle / données, l'intérêt réside dans l'obtention, *via* le modèle, de l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère, au cours du temps, capable de s'approcher au mieux des données du névé. Les figures suivantes, présentant ces scénarii d'évolution, intègrent également une 3^e dimension, décrite dans le paragraphe II-2-6 ; le pourcentage de contrainte des scénarii par la gamme de profondeur balayée par l'analyse de l'air interstitiel du névé est indiqué année après année par une variation sur une échelle de couleur.

✓ *NGRIP*

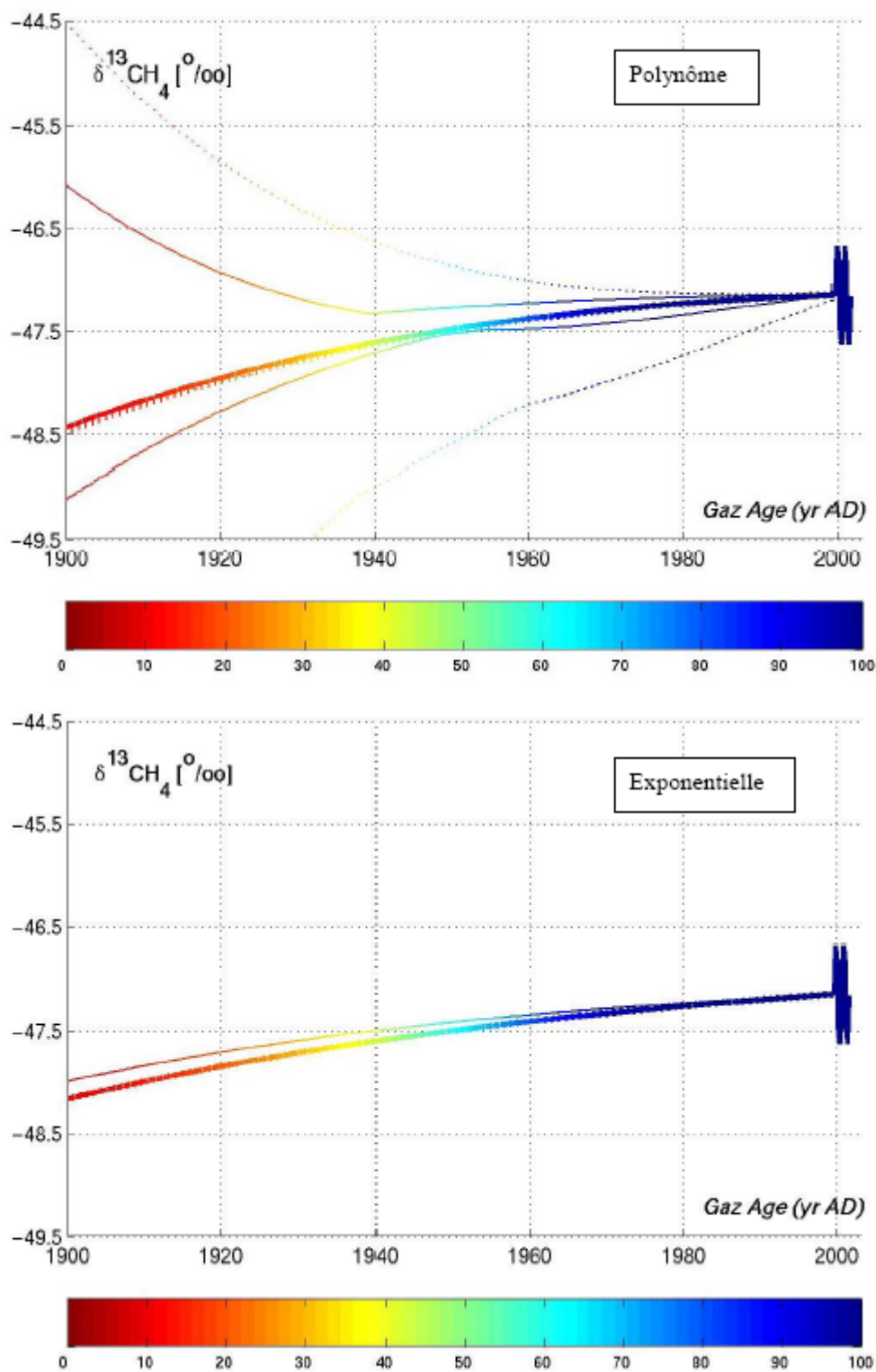


Figure IV-10 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour NGRIP

- Les courbes en trait plein représentent les scénarii générés avec une contrainte isotopique en entrée
 - Les courbes en pointillés représentent les scénarii générés sans contrainte en entrée
 - Les traits épais (plein et pointillés) représentent le meilleur scénario
 - Les traits fins (pleins et pointillés) représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé (bleu, contraint à 100% - rouge, contraint à 0%)

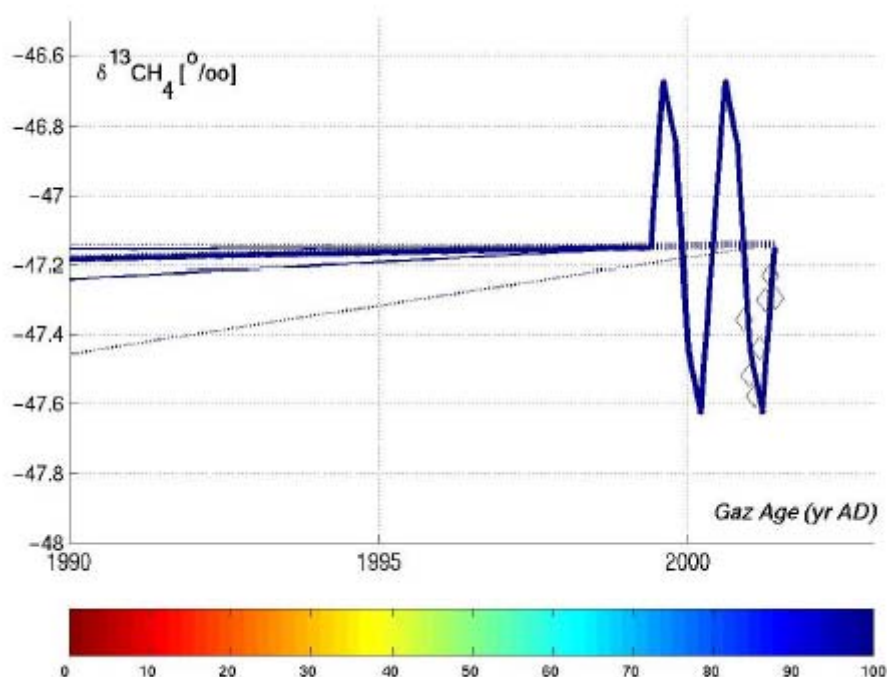


Figure IV-11 : Scénarii d'évolution isotopique dans l'atmosphère à NGRIP (via le polynôme) et mesures atmosphériques directes à Alert (Arctique - NOAA)

- Les courbes en trait plein représentent les scénarii générés avec une contrainte isotopique en entrée
 - Les courbes en pointillés représentent les scénarii générés sans contrainte en entrée
 - Les traits épais (plein et pointillés) représentent le meilleur scénario
 - Les traits fins (pleins et pointillés) représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé (bleu, contraint à 100% - rouge, contraint à 0%)
 - Les losanges représentent les mesures atmosphériques directes à Alert

Fonction polynomiale

Les meilleurs scénarii générés, d'une part en introduisant un scénario isotopique en entrée du modèle, d'autre part sans scénario isotopique, sont identiques, à partir de 1998 AD, en remontant dans le temps. La figure IV-11 met en évidence la différence entre les scénarii de 1998 à 2001 AD, ainsi que la similitude entre le scénario simulant des variations saisonnières et les mesures directes dans l'atmosphère à Alert (NOAA).

Les scénarii ainsi générés montrent un alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ d'environ 1.35‰ de 1900 AD à nos jours, ce qui représente une tendance de 0.013‰/an sur le dernier siècle. D'autre part, l'échelle de couleur montre que les scénarii atmosphériques sont fiables à 60% jusqu'en 1950 AD environ. Ainsi, sur les 50 dernières années, le modèle propose une augmentation du $\delta^{13}\text{CH}_4$ a augmenté d'environ 0.35‰, soit un alourdissement du signal de 0.007‰/an.

Fonction exponentielle

Les scénarii générés *via* l'équation exponentielle sont identiques, que le modèle soit contraint sur la période récente ou non, à partir de 1998 AD, en remontant dans le temps. De 1998 à 2001 AD, les scénarii issus de l'équation exponentielle sont identiques à ceux issus de l'équation polynomiale, et nous n'avons alors pas représenté l'évolution du signal sur cette période. L'équation exponentielle conduit à un alourdissement du signal isotopique d'environ 0.01‰/an sur le dernier siècle, tandis que la tendance observée sur les 50 dernières années est de l'ordre de 0.007‰/an.

Synthèse

L'évolution du signal isotopique est cohérente quelque soit l'équation utilisée, polynomiale ou exponentielle et montre un alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère depuis le début du 20^e siècle.

✓ *Berkner Island*

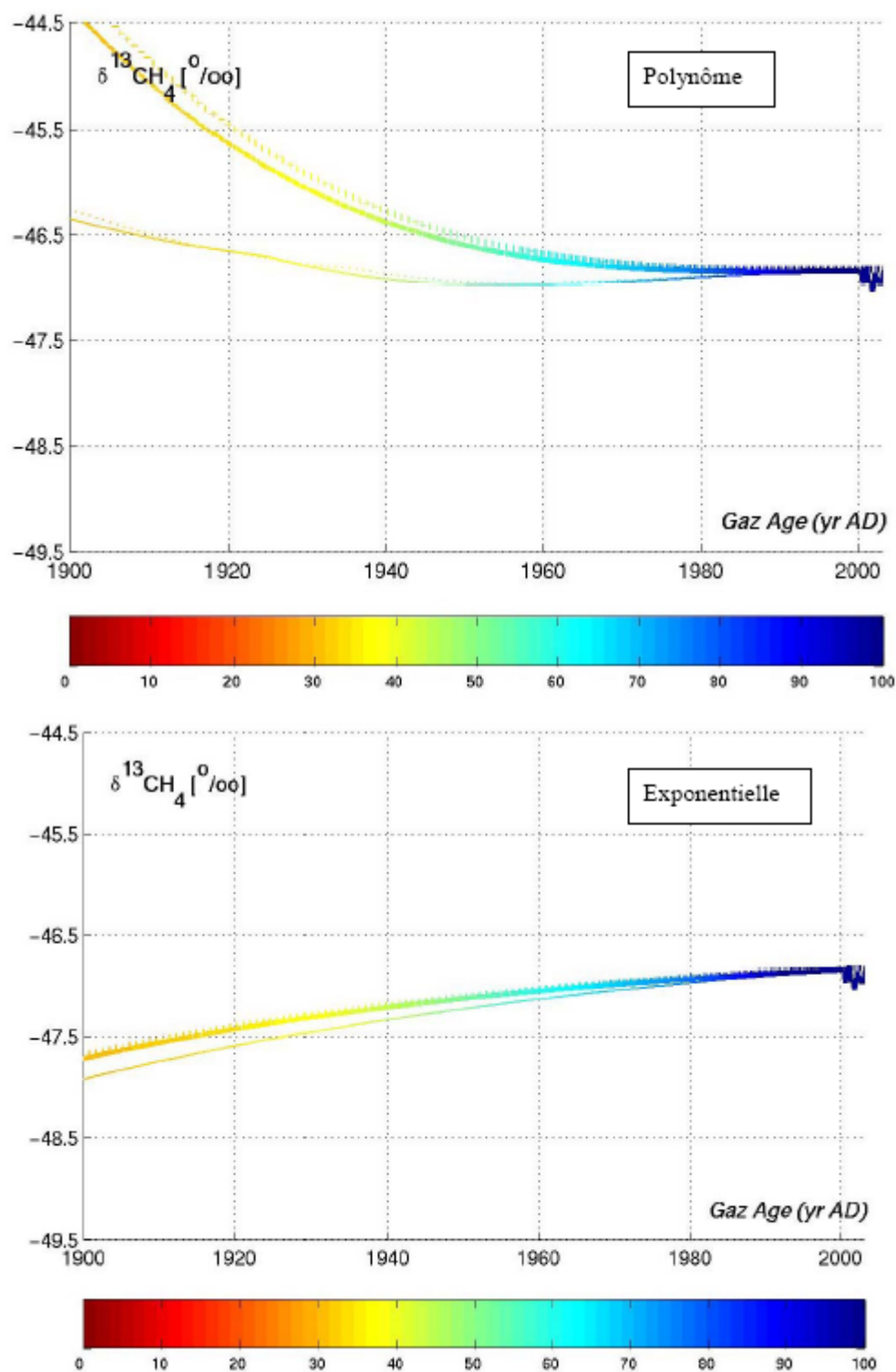


Figure IV-12 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island

- Les courbes en trait plein représentent les scénarii générés avec une contrainte isotopique en entrée
 - Les courbes en pointillés représentent les scénarii générés sans contrainte en entrée
 - Les traits épais (plein et pointillés) représentent le meilleur scénario
 - Les traits fins (pleins et pointillés) représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé (bleu, contraint à 100% - rouge, contraint à 0%)

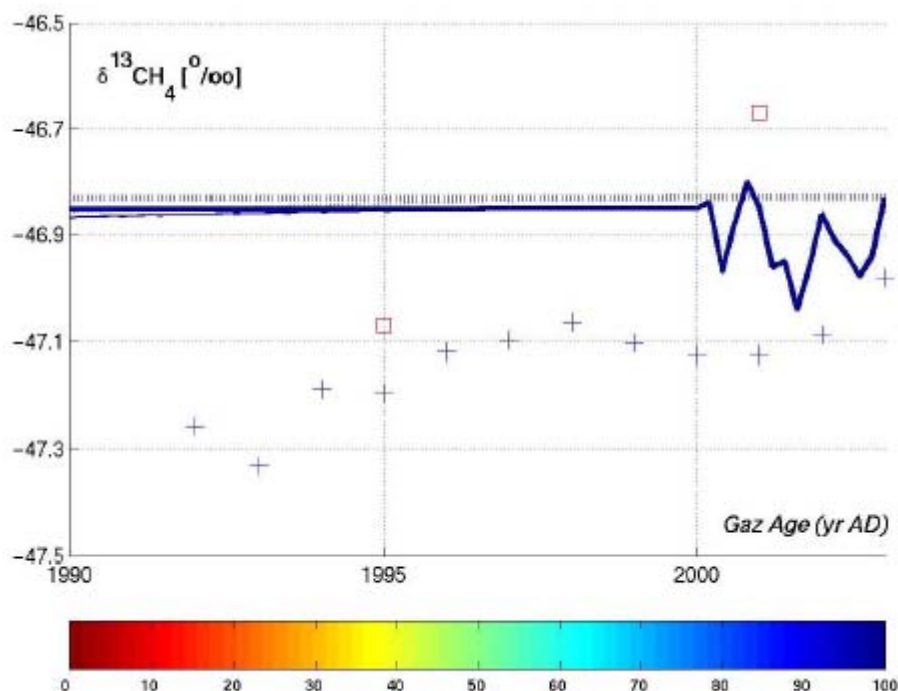


Figure IV-13 : Scénarii d'évolution isotopique dans l'atmosphère à Berkner Island (via le polynôme) et mesures atmosphériques directes à Pôle Sud et Baring Head (Nouvelle-Zélande)

- Les courbes en trait plein représentent les scénarii générés avec une contrainte isotopique en entrée
 - Les courbes en pointillés représentent les scénarii générés sans contrainte en entrée
 - Les traits épais (plein et pointillés) représentent le meilleur scénario
 - Les traits fins (pleins et pointillés) représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé (bleu, contraint à 100% - rouge, contraint à 0%)
 - Les carrés représentent les mesures directes à Pôle Sud en 1995 et 2001 AD (Sowers et al., prochainement soumis)
 - Les croix représentent les mesures directes à Baring Head (NIWA, D. Lowe communication personnelle)

Fonction polynomiale

L'utilisation du polynôme du 3^e degré conduit à une évolution similaire du signal isotopique, de 1998 AD à 1960 AD environ, qu'une contrainte soit ou non introduite en entrée du modèle. Au-delà de cette date, les profils diffèrent de quelques centièmes de % seulement.

La figure IV-13 permet de visualiser la différence entre les scénarii générés avec ou sans contrainte, de 1998 à 2003 AD. Elle met également en évidence les différences entre l'évolution modélisée et celle déduite des mesures directes. Les mesures réalisées à Baring Head montrent un signal plus léger que le scénario modélisé (à partir des mesures directes à Pôle Sud (NOAA)) ; celles réalisées à Pôle Sud en 1995 et 2001 AD indiquent une tendance nettement supérieure à celle générée par le modèle. Ces différences pourraient provenir de la difficulté de maintenir une parfaite stabilité des standards utilisés et des systèmes analytiques sur de longues périodes de temps, telles que celles des mesures atmosphériques directes.

Les scénarii ainsi construits montrent un allègement du signal de plus de 2.5‰ depuis 1900 AD, soit une tendance, opposée à celle de NGRIP, de -0.025‰/an . La portion ancienne du scénario est très peu contrainte par les données du névé. L'échelle de couleur indique que les scénarii atmosphériques sont fiables à 50% jusqu'à environ 1950 AD. Sur les 50 dernières années, le $\delta^{13}\text{CH}_4$ modélisé s'est allégé d'environ 0.23‰, ce qui représente une évolution de -0.004‰/an , toujours de signe opposé à celle déduite de NGRIP.

Fonction exponentielle

Les scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ générés avec ou sans contrainte, *via* l'équation exponentielle sont identiques sur le dernier siècle, jusqu'en 1998 AD. De 1998 à 2003 AD, les mêmes observations que pour le polynôme peuvent être faites, c'est pourquoi nous n'avons pas représenté les scénarii sur cette période.

Cette fonction génère cette fois-ci un alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique d'environ 0.009‰/an sur le dernier siècle, tandis que sur les 50 dernières années la tendance sur le signal est de l'ordre de 0.004‰/an, plus compatible avec celle déduite de NGRIP.

Synthèse

L'utilisation des fonctions polynomiale et exponentielle conduit à des évolutions divergentes du signal isotopique. Tandis que la première fonction implique un allègement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère au cours du temps, la fonction exponentielle entraîne un alourdissement de ce signal. Ceci reflète le traitement différent des 2 points les plus profonds, par chacune des équations, l'une générant une inversion du $\delta^{13}\text{CH}_4$, alors que l'autre génère un plateau (cf figure IV-6).

✓ *Berkner Island jusqu'à 57 m*

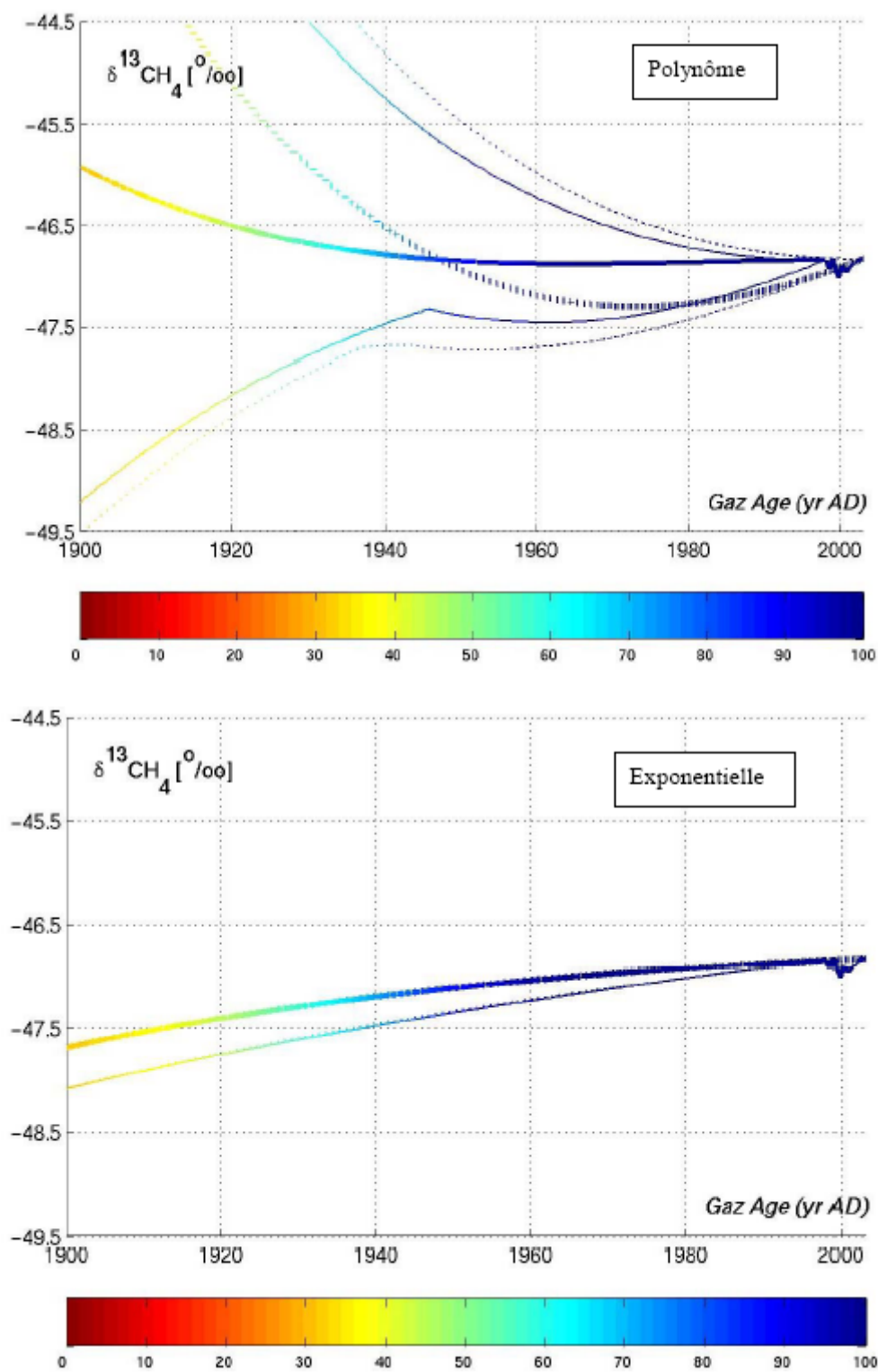


Figure IV-14 : Scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island –2 points

- La courbe en trait plein représente le meilleur scénario généré avec une contrainte en entrée
- La courbe en pointillés représente le meilleur scénario généré sans contrainte
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé (bleu, contraint à 100% - rouge, contraint à 0%)

Fonction polynomiale

Les scénarii atmosphériques générés par l'intermédiaire de la fonction polynomiale sont nettement différents suivant les contraintes utilisées en entrée du modèle. Sur le dernier siècle, l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique construite en utilisant les données de la NOAA jusqu'en 1998 AD est de l'ordre de -0.009‰/an , tandis que celle générée en utilisant la contrainte ponctuelle en 2003 AD est de l'ordre de -0.045‰/an . L'échelle de couleur indique que, en 1950 AD, les scénarii atmosphériques sont fiables à environ 80%. Ainsi, sur les 50 dernières années, en présence d'une contrainte, la tendance est de l'ordre de 0.0004‰/an , alors qu'en l'absence de contrainte, elle est de 0.006‰/an environ.

Fonction exponentielle

Il apparaît que les meilleurs scénarii atmosphériques générés *via* la fonction exponentielle sont identiques qu'une contrainte soit ou non utilisée.

Ainsi, sur le dernier siècle le $\delta^{13}\text{CH}_4$ s'est alourdi d'environ 0.008‰/an , tandis que sur les 50 dernières années, la tendance sur le signal est de l'ordre de 0.005‰/an .

Synthèse

A l'instar du profil complet de Berkner Island, l'utilisation des fonctions polynomiale ou exponentielle conduit à des résultats divergents, impliquant un allègement du signal isotopique dans le 1^{er} cas et alourdissement de ce signal dans le 2nd cas.

✓Résumé

Les différentes tendances obtenues pour chaque site sont regroupées dans le tableau IV-2.

	NGRIP (‰/an)		Berkner Island (‰/an)		Berkner Island -2 points (‰/an)	
	Contrainte 2001-1999	Contrainte ponctuelle	Contrainte 2003-1998	Contrainte ponctuelle	Contrainte 2003-1998	Contrainte ponctuelle
1900 AD						
Exponentielle	0,01	0,01	0,009	0,009	0,008	0,008
Polynôme	0,013	0,013	-0,025	-0,025	-0,009	-0,04
1950 AD						
Exponentielle	0,007	0,007	0,004	0,004	0,005	0,005
Polynôme	0,007	0,007	-0,004	-0,004	0,0004	0,0004

Tableau IV-2 : Tableau récapitulatif des tendances observées sur le signal $\delta^{13}\text{CH}_4$ à NGRIP et Berkner Island.

Si la fonction polynomiale conduit à des résultats divergents suivant le site étudié (alourdissement du signal à NGRIP / allègement à Berkner Island), la fonction exponentielle implique systématiquement un alourdissement du signal depuis le début du 20^e siècle. Au vu des diverses observations réalisées sur l'évolution du méthane (rapport de mélange et composition isotopique) dans l'atmosphère, et compte tenu de la signature isotopique de certaines sources à l'amplitude croissante (cf sources anthropiques), il semble qu'un allègement de la composition isotopique du CH_4 atmosphérique ne soit pas envisageable. La fonction polynomiale paraît alors mal adaptée à la représentation de l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$, pour les cas étudiés.

D'autre part, dans le cas de la fonction exponentielle, il apparaît que les tendances déduites du profil de Berkner Island complet sont identiques à celles générées par le profil amputé des points à 62 et 63 m. Cependant, les scénarii construits à partir de ce dernier profil sont mieux contraints (80%) que ceux obtenus à partir du profil complet (50%). Ainsi, la suite de la discussion se basera sur les tendances obtenues *via* le profil jusqu'à 57 m.

Enfin, dans le cas de la fonction exponentielle, depuis 1900 AD, il semble que l'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère soit sensiblement identique à NGRIP qu'à Berkner Island, quel que soit le scénario utilisé pour contraindre le modèle. L'alourdissement du signal isotopique se situe alors entre 0.008 et 0.011‰/an. Cette tendance est à considérer avec

grande prudence puisque, sur cette période, les scénarii ne sont que faiblement contraints par les données du névé.

En revanche, depuis 1950 AD, les scénarii étant contraints à au moins 50%, les tendances peuvent être exploitées de façon plus fiable. Ainsi, sur les 50 dernières années, il semble que la tendance sur le signal isotopique soit environ 2 fois plus importante à NGRIP qu'à Berkner Island avec une évolution pour le 1^{er} site de 0.007‰/an et d'environ 0.0035‰/an pour le 2^e site.

En considérant ces deux sites uniquement, il apparaît que l'évolution de la composition isotopique du CH₄ dans l'atmosphère est plus importante dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud. Compte tenu des écarts entre modèles et mesures, pour tous les cas étudiés, il semble que l'évolution la plus fiable (écart minimum) soit obtenue à NGRIP, *via* l'équation exponentielle et en utilisant des données atmosphériques pour contraindre le modèle. Néanmoins, nous avons souligné les différentes incertitudes liées à la paramétrisation du modèle, impliquant alors des incertitudes non négligeables sur les scénarii générés. Les tendances déduites doivent donc toujours être considérées avec prudence.

✓ *Pôle Sud*

Les mesures réalisées sur l'air piégé dans la glace de Siple Dome ainsi que sur l'air du névé de Pôle Sud suggèrent que le $\delta^{13}\text{CH}_4$ était d'environ $-48.8 \pm 0.3\text{‰}$ au début du 19^e siècle et a augmenté de façon exponentielle jusqu'à une valeur d'environ -46.7‰ en 2001 AD. D'autre part, les deux prélèvements d'air sur le névé de Pôle Sud effectués en 1995 et 2001 AD ont permis d'établir une tendance sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ d'environ $+0.06 \pm 0.03\text{‰}$, sur ces six dernières années.

Records of the $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CH_4 over the last two centuries as recorded in Antarctic snow and ice

Todd Sowers

Department of Geosciences and the Environment Institute, Penn State University
University Park, PA 16802, USA Email: sowers@geosc.psu.edu

Sophie Bernard, Olivier Aballain, Jerome Chappellaz and Jean-Marc Barnola
Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
St Martin d'Hères, Cedex, France

Thomas Marik

Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg, Germany

Abstract

Methane is one of the important greenhouse gases accumulating in the atmosphere today. The increased loading over the past two centuries is thought to be the result of increased anthropogenic emissions. Here we present records of the $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 in firm air from the South Pole and in trapped bubbles in a short ice core from Siple Dome, Antarctica that help constrain historical emissions of various sources throughout the last two centuries. Using two firm air samplings in 1995 and 2001 we calculate that $\delta^{13}\text{CH}_4$ has increased by an average of $0.06 \pm 0.02\text{‰/yr}$. Our ice core results suggest the $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CH_4 has increased by $1.8 \pm 0.2\text{‰}$ between 1820 AD and 2001AD. The $\delta^{13}\text{CH}_4$ changes in both data sets are the result of an increase in the relative proportion of CH_4 sources with elevated $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios. One explanation for observed trends involves a 16 Tg/yr increase in CH_4 emissions associated with biomass burning over the past two centuries.

Introduction

Methane (CH_4) is a greenhouse gas that is currently accumulating in the atmosphere at a rate (now declining) of about 0.4% per year. Over the past two centuries, the atmospheric CH_4 concentration has doubled in response to increasing anthropogenic related emissions. The primary anthropogenic CH_4 sources are ruminants, rice paddies, landfills, natural gas release and biomass burning. The largest natural source is wetlands followed by natural fires, termites and oceanic emissions including clathrate destabilization (for a thorough review, see *Reeburgh, W. S. [2004]*). The total CH_4 source strength at any point in time can be estimated knowing the rate at which CH_4 accumulates in the atmosphere and the loss of CH_4 via OH oxidation in the troposphere. This exercise does not, however, provide any information about the relative contributions of the various sources. In order to refine estimates of the magnitude of each individual source, measurements of the $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric CH_4 ($\delta^{13}\text{CH}_4$) have been made. Knowing the characteristic isotope composition of the various sources, one can improve our understanding of the historical emissions. Information of this type is important as we estimate future climate change that may result from anthropogenically mediated changes in the Earth's radiation budget [*Hansen et al., 2000*].

Previous studies of recent atmospheric methane trends

Ice cores provide the primary means of reconstructing the composition of past atmospheres. High-resolution atmospheric records have been reconstructed for the last 1000 years from the Law Dome ice cores [*Etheridge et al., 1998*]. Methane concentration records from Law Dome have documented atmospheric loadings that have increased in an exponential fashion starting from ~670 ppb in 1000AD to ~1600ppb in 1970AD. The major cause of this increase is thought to be the result of anthropogenic emissions (rice, cattle, biomass burning

and fossil fuels) with a smaller contribution from a net reduction in the primary atmospheric sink (tropospheric OH).

To date, only one set of ice core analyses have been made to estimate the $\delta^{13}\text{C}$ of paleoatmospheric CH_4 . Craig et al, [1988] made $\delta^{13}\text{CH}_4$ measurements on large ice samples from the Crete ice core (central Greenland) and concluded that atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ increased by $\sim 2\text{‰}$ over the past two centuries. Unfortunately, Craig et al., [1988] failed to account for a number of important factors (gas age-ice age difference, gravitational fractionation, and the diffusional impact of increasing $[\text{CH}_4]$ on the $\delta^{13}\text{CH}_4$ of firn air CH_4) making his estimates of the net change in atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ uncertain though the sense of the change is probably correct.

Analyses of air from the interstitial spaces around snow near the surface of polar ice sheets provides the means of splicing ice core records with direct measurements of the troposphere which began in the 1950's. Firn air $\delta^{13}\text{CH}_4$ measurements indicate a positive recent trend of 0.03–0.10% per year for the later part of the 20th century [Bräunlich et al., 2001; Francey et al., 1999]. By way of comparison, the current peak-to-peak amplitude of the seasonal $\delta^{13}\text{CH}_4$ variations range from 0.1 to 0.2% in Southern Hemisphere sites, and from 0.1 to 0.4% in Northern Hemisphere sites; the pole-to-pole difference is 0.5% but appears to be stronger in the boreal winter compared to that observed in the boreal summer [Quay et al., 1999; Rice et al., 2001]. Since loss of CH_4 is controlled primarily by reaction with OH in the troposphere, the potential influence of isotope effects associated with loss processes in the stratosphere have been omitted in a number of budget studies [e.g., Craig et al., 1988; Francey et al., 1999]. Gupta et al. [1996] pointed out, however, that the increase in the stratospheric Cl (with concomitant CH_4 removal) should have raised tropospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ by as much as 0.7‰ over the past century. Estimates suggest that stratospheric Cl loading may have increased by $\sim 200\%$ due to the introduction of chlorine containing freons [Flocke,

1999]. The magnitude of the Cl impact on tropospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ has been recently reassessed indicating the net impact is probably between 0.2 and 0.5‰ [McCarthy *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2002].

Recently, measurements of firn air from Dome C and Dronning Maud Land have yielded new $\delta^{13}\text{CH}_4$ data that provide the means for extending the atmospheric record back to ~1950AD. Results indicate the $\delta^{13}\text{CH}_4$ in the far southern hemisphere has increased by ~1.7‰ since 1950AD. The trend towards higher $\delta^{13}\text{CH}_4$ was thought to be the result of increased CH_4 emissions from biomass burning and fossil fuel consumption [Bräunlich *et al.*, 2001].

The present contribution extends the atmospheric record to the early 1900's with analyses of firn air from the South Pole that were drawn in January 1995 and 2001 [Battle *et al.*, 1996]. Additionally, samples from a shallow ice core from the Siple Dome area are used to establish the $\delta^{13}\text{CH}_4$ value during the 19th century. Moreover, the two separate firn air samplings provide an opportunity to establish the evolution of the firn air profiles over a six-year period from the same locale. In the sections that follow, we initially discuss how firn air from South Pole has been sampled and used to reconstruct atmospheric records over the past century. We then discuss the methods we used to measure $\delta^{13}\text{CH}_4$ and present results from two separate S. Pole sampling expeditions measured in two labs. In order to establish a preanthropogenic $\delta^{13}\text{CH}_4$ value, a new technique was developed to extract and analyze the $\delta^{13}\text{CH}_4$ of air trapped in ice from a shallow core at Siple Dome. Finally we discuss the significance of the results in terms of estimating historical CH_4 emissions from anthropogenic mediated biomass burning.

Retrieving Interstitial Air from Polar Snow

The composition of air within the interstitial spaces in polar snow fields is dictated by the historical atmospheric record and the rate at which air mixes in a vertical sense [Schwander *et al.*, 1993]. At the South Pole, the firn/ice transition occurs at ~123 meters below the surface (mbs) [Battle *et al.*, 1996]. Below 123mbs, air is occluded in bubbles and can no longer communicate with the overlying atmosphere. Firn air at the South Pole is reasonably well mixed in the upper 2-5m by wind and atmospheric pressure changes. Below 5m, the air mixes solely by diffusion down to ~116m, corresponding to the top of the “lock-in” zone [Battle *et al.*, 1996]. At this depth, the open porosity decreases to a level where the tortuous nature of the firn no longer allows the air within the lock-in zone to mix with the overlying firn air. The air becomes effectively sealed in the firn although very few bubbles are apparent. Below 116m, the age of the air increases with depth at a rate that is dictated by the snow accumulation rate (~8cm of ice equivalent/year).

Over time, atmospheric compositional changes are propagated down into the firn by diffusion. At Pole, the average age of CH₄ molecules just above the bubble close-off region dates to ~1900 A.D.. Moving up the firn column, the age of the air decreases rapidly between 123 and 116m and then more slowly from 116m to the surface. The composition of the air at any depth in the firn is therefore dependent on the atmospheric history and the diffusion processes controlling the movement of each constituent down into the firn [Battle *et al.*, 1996].

Two separate expeditions were mounted to retrieve firn air from the geographic South Pole. The first expedition occurred in January of 1995 where two holes (30m apart) were drilled incrementally and sampled at 30 different depths using standard techniques to fill replicate flasks [Battle *et al.*, 1996; Schwander *et al.*, 1993]. In January of 2001, a similar

expedition was mounted using effectively the same equipment. In 2001, two additional holes were drilled incrementally and sampled at a total of 31 depths. A subset of flasks from both experiments was measured at NOAA/CMDL for trace gas species. Another suite of flasks was measured at Princeton for the elemental and isotopic composition of O₂, N₂ and Ar. The results from these analyses provide the basis for the firm air modeling that we discuss in a later section.

Analytical Methodology for Measuring $\delta^{13}\text{C}$ of CH₄

LGGE analyses: $\delta^{13}\text{C}$ measurements at LGGE were made with a Finnigan MAT 252 mass spectrometer coupled to a Finnigan GC/combustion interface in continuous flow mode (CF-IRMS). CH₄ was initially isolated from the major air constituents using a preconcentration device. Air samples are initially expanded into a pre-evacuated 150ml sample loop that is subsequently flushed with pure He carrier gas for 20 minutes at 70 ml/min. The He carrier stream was passed through a Haysep D column (80/100 mesh, 20 cm length, 0.32cm OD) held at -130°C to trap CH₄ and CO₂ with the remainder of the air/He directed to vent. A six port Valco valve is then switched before the Haysep D column is instantaneously warmed to 50°C to release the trapped CH₄ sample and other condensable gases from the Haysep D column. The CH₄ and CO₂ were then cryofocused onto a 3 m capillary column (fused silica Poraplot Q, 0.32 mm ID) at -130°C . Finally, the focussing column was warmed to 50°C to release the CH₄ and CO₂ into a 30m Poraplot Q column where the CH₄ was separated from CO₂ and N₂O. The effluent from the Poraplot column was then fed into an oxidation furnace (Ni, Pt, and Cu at 980°C) where CH₄ was converted to CO₂. The sample stream then passes through a reduction oven to remove N₂O and O₂ from the oxidation reactor. After a drying stage (Nafion membrane), the sample was transferred to the mass spectrometer using an open split design, where about one third of the effluent from the chromatographic column was

admitted via a capillary into the ion source. The mass to charge ratio (m/e) for the 44, 45 and 46 isotopologue peaks were integrated before the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio was then calculated using the ^{17}O correction following Santrock and Hayes [1985]. The $\delta^{13}\text{CH}_4$ values were reported on the VPDB scale using a pure CO_2 working standard with a $\delta^{13}\text{CH}_4$ value of $-45.98 \pm 0.02\text{‰}$. System checks are performed daily using a compressed air standard (CSIRO 1636) that was filled at Cape Grim on March 1995 in collaboration with the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) who subsequently determined the $\delta^{13}\text{CH}_4$ value as $-47.12 \pm 0.03\text{‰}$. Throughout the three years over which measurements have been made at LGGE for this study, the average $\delta^{13}\text{CH}_4$ on this tank was $-47.07 \pm 0.18\text{‰}$ ($N=201$).

PSU analyses: At PSU, we have developed a CF-IRMS technique to measure the $\delta^{13}\text{CH}_4$ in air samples that is similar to previously developed techniques [Miller *et al.*, 2002; Rice *et al.*, 2001]. The analytical system consists of a substantially modified PreCon device (Finnigan MAT) that interfaces with a MAT 252 mass spectrometer (Figure 1).

The system was designed to measure both $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 as well as the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of N_2O from a single air sample. The details of the N_2O analyses have been previously discussed [Sowers *et al.*, 2002]. Initially, samples are loaded onto the PreCon between two 1/4" ultratorr adapters. The connections are flushed with He for 3min (15cc/min) before the glass valves on the 100cc sample flask are opened allowing the air to be flushed (30cc/min) into a chemical trap containing ascarite and MgClO_4 for CO_2 and H_2O removal. The air sample is then passed through a 1/32" stainless steel (SS) loop in liquid

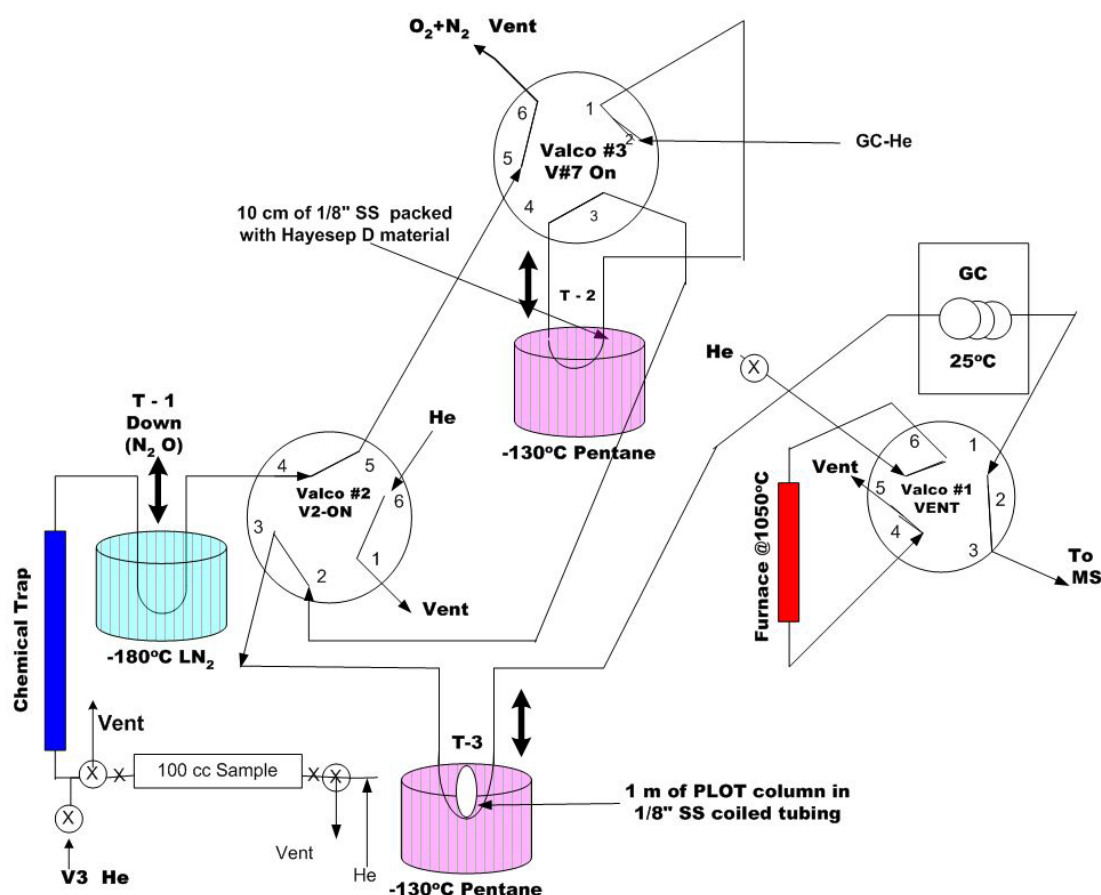


Figure 1: Schematic of the PSU preconcentration system.

nitrogen (LN_2) where the N_2O is trapped. The air+ CH_4 stream is then routed through trap #2 at -130°C (pentane slush) where the CH_4 is trapped on a 0.32cm X 10cm SS column packed with 80/100 Haysep D material. The sample container is flushed for 1400 seconds to insure quantitative trapping of CH_4 in trap#2. Valco valves #1 and 2 are then switched so the CH_4 is transferred to trap#3 which contains a 1m section of the 0.32mm poraplot column immersed in the -130°C pentane bath. After 500 seconds, trap#3 is raised out of the pentane bath mobilizing the CH_4 that is then separated from other trace impurities in the remainder of the poraplot column before entering the oxidation furnace (Pt, Cu and Ni wires at 1050°C) for quantitative conversion to CO_2 . The effluent from the furnace passes through a 15cm nafion drying system cooled to -60°C for efficient water removal [Leckrone and Hayes, 1998]. The sample gas stream then enters the open split leading to the ion source of the mass

spectrometer. The CO₂ peak is monitored with three separate faraday cups that record each isotope of CO₂ (m/e = 44,45 and 46). The area of each isotope peak was integrated before ratios of the peak areas were compared to CO₂ standard peaks that were introduced before and after the sample for reference.

The ¹³C/¹²C of the CH₄ is referenced to a working standard of liquefied CO₂ that was previously calibrated to VPDB using NIST CO₂ reference standards (8563 and 8564). The δ¹³CO₂ of the working standard was $-33.26 \pm 0.07\text{‰}$ (1σ, N=16) based on periodic analyses of the working standard against a primary lecture bottle of gaseous CO₂. In all cases, the measured 45/44 ratios were corrected for ¹⁷O following *Santrock and Hayes* [1985].

Ice Core Methodology for δ¹³C of CH₄

The analytical methodology for extracting and analyzing trapped gases in ice can be broken into two distinct parts; the liberation of the trapped gases from the ice core sample and the δ¹³CH₄ analysis. The extraction of the gases from the 1-1.5kg ice core samples was accomplished using a “wet” extraction technique. The outside of the ice samples were initially shaved to remove the outermost ~5mm of ice. The shaved samples were then inserted into a 7.6cm x 35cm stainless cylinder that was sealed with a copper gasket prior to evacuation. After one hour of evacuation, the cylinder was isolated and inserted into a warm water bath to melt the ice samples and liberate the trapped air into the headspace above the meltwater. The cylinder was then transferred to a large SS Dewar where the meltwater is refrozen using liquid nitrogen. After 30min, the headspace was flushed with UHP He (60cc/min) through a water trap (-110°C) and a Haysep D trap at -130°C where the CH₄ was quantitatively removed from the air. After one hour, the CH₄ trap was isolated and removed from the system. The trap was then connected to the PreCon and processed in an identical fashion as the air samples described above.

Data

PSU Analyses

Each stage of the analytical procedure was checked to quantify the degree to which the measured $\delta^{13}\text{CH}_4$ reflects the $\delta^{13}\text{C}$ of CH_4 in the original sample. To establish the integrity of the preconcentration/mass spectrometry, we analyzed 50-100cc (STP) aliquots of two compressed air standards that had been previously calibrated by Stan Tyler (UCI) as part of their atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ program [Rice *et al.*, 2001; Tyler *et al.*, 1999]. The assigned $\delta^{13}\text{CH}_4$ values for the two standards (CH_4 Std#1 and #2 in Table 1) are $-19.6 \pm 0.03\text{‰}$ and $-47.16 \pm 0.04\text{‰}$, respectively. Aliquots of these compressed air standards are routinely expanded into numerous 50-100cc flasks at the beginning of each day to insure the complete analytical protocol provides accurate and precise $\delta^{13}\text{CH}_4$ values. If the results on the daily standards are more than 0.2‰ away from the assigned value, system checks and additional standards are run until the results fall within the 0.2‰ tolerance. Over the three year period since we began measuring $\delta^{13}\text{CH}_4$, we have measured 51 aliquots of CH_4 Std#1 and 116 aliquots of CH_4 Std#2 yielding average values of $-19.6 \pm 0.3\text{‰}$ and $-46.86 \pm 0.2\text{‰}$, respectively (Table 1). The difference between the average values and the assigned values is less than 0.2‰ suggesting our analytical procedures provide accurate $\delta^{13}\text{CH}_4$ data with an external precision of 0.2‰.

Aliquots of CH_4 Std#2 air standards were processed through the entire ice core procedure using degassed ice from Siple Dome. We performed eight simulated trapped gas transfers between October 2002 and November 2003 using 100-150cc (STP) aliquots of CH_4 Std#2 with an assigned $\delta^{13}\text{CH}_4$ value of -47.16‰ (Table 1). The average $\delta^{13}\text{CH}_4$ was $-47.0 \pm 0.3\text{‰}$. The results are indistinguishable from the assigned value indicating that the complete procedure did not measurably alter the isotopic composition of CH_4 . The standard deviation

about the mean for the simulated transfers is $\sim 0.1\%$ higher than that based on replicate analyses of the standards expanded directly into glass flasks. We attribute the added uncertainty to variable amounts of water that get transferred to the PreCon with the fossil air sample. Small changes in the water background in the source accompanying the sample CO_2 influence the measured 45/44 ratio through protonation of CO_2 to HCO_2^+ ($m/e=45$) in the ion source [Leckrone and Hayes, 1998].

Table 1: Accuracy and precision of PSU analytical procedures

Measured Quantity	(N)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	Measured – Accepted (‰)
Assigned $\delta^{13}\text{CO}_2$ for liquid standard (NIST) ^a	16	-33.26 ± 0.07	N/A
CH_4 Std#1 ($[\text{CH}_4] = 1441$ ppb, $\delta^{13}\text{CH}_4 = -19.6\%$) ^b	51	-19.6 ± 0.3	0.0 ± 0.3
CH_4 Std#2 ($[\text{CH}_4] = 1776$ ppb, $\delta^{13}\text{CH}_4 = -47.16\%$) ^b	116	-46.86 ± 0.2	$+0.3 \pm 0.2$
Simulated transfer of CH_4 Std#2	8	-47.0 ± 0.3	$+0.16 \pm 0.3$
Preanthropogenic air from Siple Dome Ice Core Gas Ages (1837-1907AD)	10	-48.8 ± 0.3	N/A

^a Based on CF-IRMS analyses of liquid CO_2 via primary gaseous CO_2 that was previously calibrated to VPDB via NIST SRM 8563 and 8564.

^b Assigned $\delta^{13}\text{CH}_4$ value for the CH_4 air standards were provided by Stan Tyler (UC Irvine).

South Pole Firn Air

The NOAA/CMDL $[\text{CH}_4]$ data show a gradually decreasing trend with depth to 114m with a much steeper rate of decrease below 114m to the final bubble close off at 122m where the measured CH_4 was 910 ppb. The 114m horizon represents the top of the lock-in zone below which exchange with the overlying firn is substantially restricted. The $\delta^{13}\text{CH}_4$ data show a gradually decreasing trend between the surface and 110m. Between 110m and 122m, the $\delta^{13}\text{CH}_4$ values exhibit an interesting oscillation that has not previously been observed in firn air studies because of their younger firn air age. The minimum values approach -51.7% at 117m with increasing $\delta^{13}\text{CH}_4$ values below 117m. This oscillation is generated by the

faster diffusion coefficient of $^{12}\text{CH}_4$ in air compared to $^{13}\text{CH}_4$, superimposed on a present-day atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ value which is comparatively heavier than the pre-industrial one.

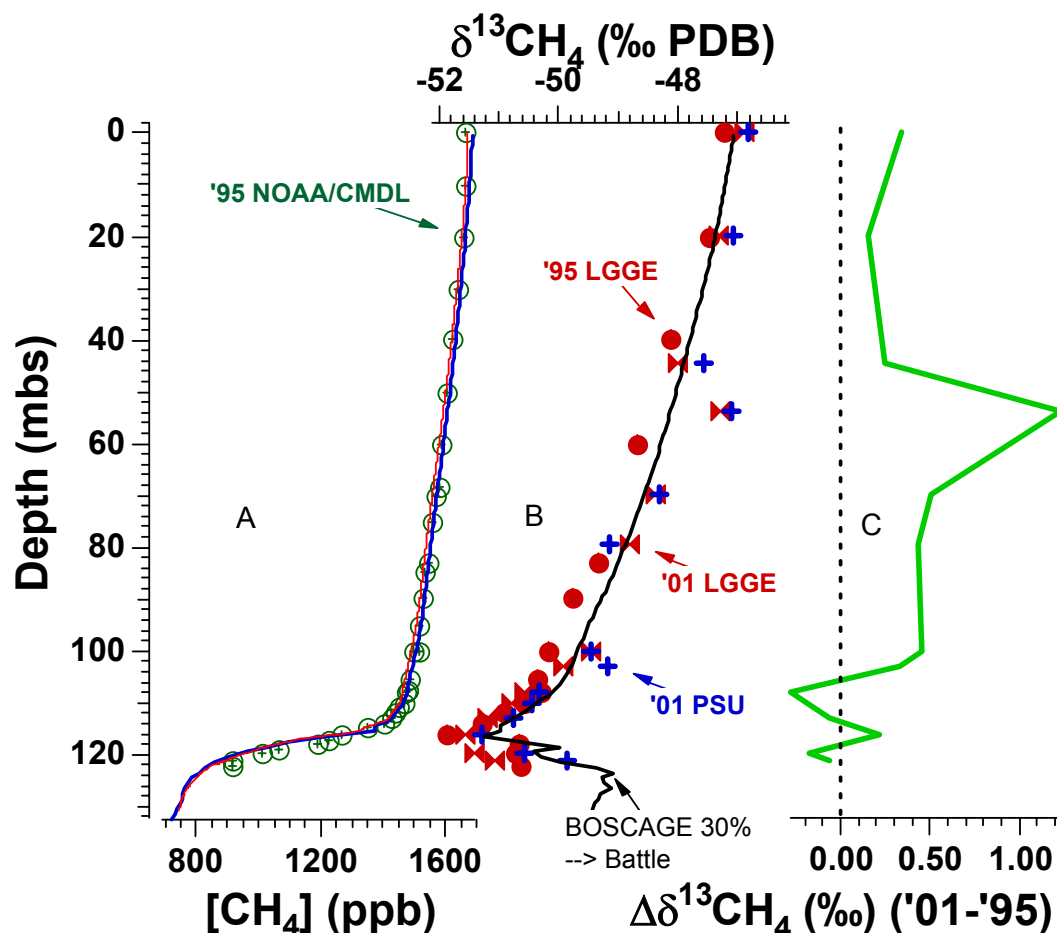


Figure 2: Results of CH_4 and $\delta^{13}\text{CH}_4$ analyses on South Pole Firn air. a) CH_4 data were measured on the 1995 samples at NOAA/CMDL (Tans, P., personal communication). The red and blue lines are the model predicted CH_4 profiles from the Battle et al., (1996) (blue) and Rommelare et al., 1997 (red) firn models. b) $\delta^{13}\text{CH}_4$ measurements at LGGE (red, 1995 and 2001) and PSU (blue, 2001 only). Also plotted with a solid black line is the inferred firn air $\delta^{13}\text{CH}_4$ profile (2001) using the BOSCAGE-8 atmospheric output with 30% of total biomass burning assigned to anthropogenic activities and the Battle et al., 1996 firn air model. c) The $\Delta\delta^{13}\text{CH}_4$ data are the difference between the 2001 and 1995 LGGE data.

There are three $\delta^{13}\text{CH}_4$ datasets plotted in Figure 2. Two of the three $\delta^{13}\text{CH}_4$ data sets were generated at LGGE; one on each of the two expeditions (1995 and 2001). At each depth, multiple flasks were collected to provide enough firn air for all analyses. All data plotted in Figure 2 are average results from all flasks that were measured at each depth by each lab (generally duplicate flasks with duplicate or triplicate analyses on each flask in each laboratory). $\delta^{13}\text{CH}_4$ measurements were also made at PSU on the same 2001 flasks as an

intercalibration exercise. These data, along with the corresponding LGGE data for each flask, are tabulated in Table 2. All data have been corrected for gravitational fractionation using the $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 measured on each flask at Princeton (Bender, M. personal communication). Eleven flasks were measured at PSU before shipping 20 flasks to LGGE for analyses. Five of those flasks were remeasured at PSU after the LGGE analyses to check for alterations associated with the trans-Atlantic shipments and the LGGE analyses. The average difference between the PSU analyses performed before and after the LGGE analyses was -0.05‰ indicating no measureable change in the $\delta^{13}\text{CH}_4$ values.

Comparison of the $\delta^{13}\text{CH}_4$ results from each flask measured at LGGE and PSU showed the average difference between the 19 flasks was $0.32 \pm 0.28\text{‰}$. This value is comparable to the external precision associated with replicate analyses on a given flask ($\sim 0.1\text{‰}$). We interpret this close agreement as indicating the analytical procedures and working standards at the two laboratories are consistent within our external precision.

In order to compute the net change in the $\delta^{13}\text{CH}_4$ between the two firm air expeditions (1995 and 2001), we interpolated the 1995 $\delta^{13}\text{CH}_4$ profile at depths for which samples were taken during the 2001 expedition. We then used the average LGGE data at each depth for the two samplings to calculate the difference (Figure 2). With the exception of the 53mbs sample, the upper 100m showed the 2001 values to be $\sim 0.3\text{‰}$ higher than the 1995 values. The $\delta^{13}\text{CH}_4$ values below 100mbs are effectively identical given our sample resolution. This was expected as the air in the deeper portions of the firm has not communicated with the overlying atmosphere during the six years that separate the two expeditions. We interpret this close agreement below 100mbs as evidence that the sampling and analytical techniques employed during the two expeditions are indistinguishable from one another.

Table 2: LGGE and PSU $\delta^{13}\text{CH}_4$ data from the 2001 expedition.

Flask ID	Depth (mbs)	$\delta^{15}\text{N}_2$ (‰ Atm N_2) ^a	PSU $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰ PDB)	LGGE $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰ PDB)	Corr. LGGE $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰ PDB) ^b	(‰)
775	0	-0.001	-46.84±0.15	-46.67	-46.87±0.12	0.04
SDF-49	19.99	0.107	-46.98±0.02	-47.01	-47.32±0.18	0.34
SDF-27	19.99	0.102	-47.14±0.06	-47.03	-47.34±0.14	0.20
523	44.47	0.242	-47.57±0.06	-47.55	-48.00±0.17	0.43
O2/CO2#8	53.61	0.260	-47.09±0.04	-46.81	-47.28±0.19	0.19
SP-335	69.61	0.338	-48.30±0.01	-47.83	-48.38±0.07	0.07
SP-141	69.61	0.354	-48.30±0.17	-47.96	-48.53±0.14	0.22
TF-23	79.4	0.412	-48.61±0.08	-48.19	-48.81±0.11	0.20
818	100.16	0.536	-49.15±0.11	-48.72	-49.46±0.20	0.32
SP-64	100.2	0.555	-49.77±0.08	-49.17	-49.94±0.21	0.16
SP-2	102.8	0.538	-49.18±0.01	-49.17	-49.92±0.21	0.74
SP-20	108	0.581	-50.32±0.05	-49.78	-50.57±0.10	0.25
SP-37	110	0.626	-50.27±0.06	-49.95	-50.79±0.41	0.52
SP-38	110	0.610	-50.65±0.08	-49.89	-50.71±0.08	0.07
SP-45	113.1	0.624	-50.75±0.18	-50.34	-51.17±0.12	0.42
TF-40	116.2	0.598	-51.27±0.01	-50.75	-51.56±0.03	0.29
668	119.87	0.611		-50.57	-51.39±0.13	
SP-43	119.9	0.621	-50.56±0.01	-49.55	-50.38±0.13	-0.17
O2/CO2#4	121.3	0.619	-50.05±0.03	-50.22	-51.05±0.22	1.00
O2/CO2#6	121.3	0.649	-49.66±0.16	-49.55	-50.41±0.13	0.75
					PSU-LGGE	0.32±0.28

(a) $\delta^{15}\text{N}_2$ of N_2 measurements were made by M. Bender at Princeton and are reported with respect to atmospheric N_2 .

(b) LGGE $\delta^{13}\text{CH}_4$ were corrected for an additional 0.21‰ shift that was related to a change in the primary liquid CO_2 reference tank value.

Siple Dome Ice

We have analyzed 10 individual samples of ice from a shallow Siple Dome ice core that was drilled during the 1996/1997 field season (81° 24.18' S, 148° 18.14' W, Elevation = 621masl, Mean annual temp = -25.4 °C, accumulation ~11cm ice/yr, [Taylor *et al.*, 2004]). The depths ranged from 62.4m to 70.6m, with corresponding gas ages between 1837-1907AD. The average $\delta^{13}\text{CH}_4$ was $-48.8\pm0.37\text{‰}$ (1 σ). This value has been corrected for gravity with three measurements of the $\delta^{15}\text{N}$ of N_2 ($\delta^{15}\text{N}_2 = 0.22\pm0.02\text{‰}$) (1 σ) using a previously described technique [Sowers *et al.*, 1989; Sowers and Jubenville, 2000]. One sample from 66.5mbs (gas age =1873AD) provided a $\delta^{13}\text{CH}_4$ value of -49.8‰ . While we cannot attribute the anomalous result to any identified artefact associated with the extraction,

we consider this value questionable given that it falls more than 1‰ below the average of the other nine samples (-48.7 ± 0.1 ‰). We consider the average of the nine samples (-48.7 ± 0.1 ‰) to be the best estimate of the average $\delta^{13}\text{CH}_4$ the later part of the 19th century.

Firn Air Modelling

In order to extract the atmospheric history of $\delta^{13}\text{CH}_4$ from our firn air measurements, we have employed two 1-D gas diffusion models that account for the main factors influencing the firn air composition. The upper few meters of firn are advectively mixed with the overlying atmosphere by barometric fluctuations and wind pumping. Below this convective zone, air mixes solely by diffusion in an isothermal environment where gravitational fractionation occurs down to the top of the “lock-in” zone. Within the lock-in zone air cannot communicate with the overlying firn air/atmosphere so no additional gravitational fractionation occurs. Finally, as bubbles are pinched off, a small amount of air is forced upward because bubbles are closing off in a region of increasing hydrostatic load.

The two key features of a firn air model are the effective diffusivity and the open porosity profiles. For both models, temperature, accumulation rate and firn structural parameters are held constant for the duration of the simulations. *Battle et al.*, [1996] developed records of open porosity based on the measured density profile following *Schwander et al.*, [1988]. The effective diffusivity for CO_2 was initially based on the open porosity following *Schwander et al.*, [1988]. The CO_2 diffusivity profile was subsequently tuned until the model CO_2 profile matched the measured profile using the Law Dome CO_2 record as the atmospheric CO_2 forcing function. Once the CO_2 effective diffusivity was established, other trace gas species can be modeled in a forward sense using the ratio of their molecular diffusivities relative to CO_2 [*Trudinger et al.*, 1997].

Additionally, we adapted an air transport model developed by *Rommelaere et al.* [1997] for the South Pole. For this model, we developed an open porosity vs depth profile for South Pole following *Goujon et al.* [2003] using total gas content measurements from *Martinerie et al.*, [1994]. The effective diffusivity profile was established by inverting the measured CO₂ vs depth profile using the atmospheric CO₂ record from *Etheridge et al.*, [1996] as the true atmospheric record. Once the effective CO₂ diffusivity profile was established, other species were modelled in a forward sense after calculating individual molecular diffusion coefficients relative to CO₂ following [*Bzowski and Kestin*, 1990]:

$$\frac{D_2}{D_1} = \sqrt{\frac{M_1(M_2 + M_{air})}{M_2(M_1 + M_{air})}} \quad (1)$$

where: M_i = gram molecular weight of constituent i (air = 0.028966 kg/mole)

D_1 = CO₂ diffusivity in air at 1 atm, and 253K (1.04m²/day)

The diffusion coefficients for ¹²CH₄ and ¹³CH₄ were 1.471 m²/day and 1.444 m²/day, respectively

In order to validate the diffusivity profile deduced from CO₂ measurements, we utilized the well-known atmospheric CH₄ record from Law Dome. We constructed an atmospheric methane record for the past 300 years using ice core measurements from DE08 and DSS ice cores from 1700 to 1978 AD [*Etheridge et al.*, 1998], atmospheric measurements at Cape Grim from 1978 to 1983 [*Langenfelds and Fraser*, 1996] and direct atmospheric measurements at South Pole between 1983 and the date we recovered the firm air ([*Dlugokencky et al.*, 1994; *Dlugokencky et al.*, 1998]; NOAA/CMDL: <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/ch4/flask/month/spomm.ch4>). This atmospheric record was run through both the Battle and LGGE firm models with the resulting CH₄ profiles plotted in Figure 2 along with the measured values in 1995. The agreement between the firm CH₄ data

and the model reconstructions is good as seen in Figure 2, thus validating the open porosity and diffusivity profiles used in the model. The average difference between the two model CH₄ profiles is 11±10ppb. The depth-averaged differences between the measured and modelled CH₄ data are 22±30ppb and 11±36 ppb for the LGGE and Battle models, respectively. We interpret the strong similarity between the measured and modelled CH₄ profiles as evidence that; 1) the parameterizations of the physical nature of gas mixing and trapping in the two models are virtually identical, and 2) the models capture the important factors controlling gas movement in the firn.

Monte Carlo Simulations of $\delta^{13}\text{CH}_4$

Although routinely used for mixing ratios, the implementation of the inverse technique developed by *Rommelaere et al.*, [1997] for isotope ratios has been hampered by the nonlinearities associated with modelling two isotopes simultaneously. In order to construct atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ records that were consistent with our firn air $\delta^{13}\text{CH}_4$ data, we utilized a Monte Carlo approach with a wide range of hypothetical atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ histories that were tested using the forward firn air model. The input scenarios were parameterized as third-order polynomial functions that provide acceptable trends of CH₄ isotopic ratios (obviously e.g. low-frequency sinusoidal functions would not be compatible with our knowledge of trace gas trends and their budgets). The validity of each tested scenario, through the agreement between the modelled and experimental firn profiles, is evaluated with a chi test (Aballain, 2002). Scenarios are accepted when the difference between modeled and experimental data is less than 0.6‰ (that is $\chi^2 \leq 0.36$).

The maximum and minimum atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ values from the Monte Carlo simulations are plotted in Figure 3. The color coding for the lines represents the % of air of a specific age that is represented in the S. Pole firn. For example, ~25% of air from 1900AD

still resides in the firn with the balance (75%) either mixed out of the firn or trapped in bubbles below. The lower percentage values are located just above the bubble close off region and the highest percentages are located at the surface. This information is important in assessing the degree to which the Monte Carlo results can be applied to paleoatmospheric reconstructions. As the percent of fossil surface air that is represented in the firn goes down, so does our confidence in the inferred paleoatmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ from the firn air analyses. Thus, we are less confident in the paleoatmospheric reconstructions before ~1900 AD based on firn air data alone.

Discussion

The evolution of $\delta^{13}\text{CH}_4$ between 1995 and 2001 at the South Pole

One advantage of performing multiple firn air experiments at the same locale is the fact that seasonal variations in surface air are smoothed out in the firn by diffusion. Resampling firn air thereby provides a unique means of deciphering the compositional changes without having to continually sample and measure air from a site. In this case, we sampled the interstitial firn air at South Pole in January of 1995 and again in January of 2001 providing a six-year integrated window.

To determine the net change in $\delta^{13}\text{CH}_4$ we utilized the 1995 and 2001 $\delta^{13}\text{CH}_4$ data generated at LGGE (Figure 2b). To calculate the $\delta^{13}\text{CH}_4$ difference we interpolated the 1995 profile at depths sampled in 2001. The resulting $\Delta\delta^{13}\text{CH}_4$ profile is plotted in Figure 2c. Discounting the anomalous 2001 sample at 53mbs, the average $\Delta\delta^{13}\text{CH}_4$ between 20 and 103m is $0.56 \pm 0.14\text{‰}$ (N=6). This value should represent the true $\delta^{13}\text{CH}_4$ change over the six-year period as it was determined by measurements made in the same

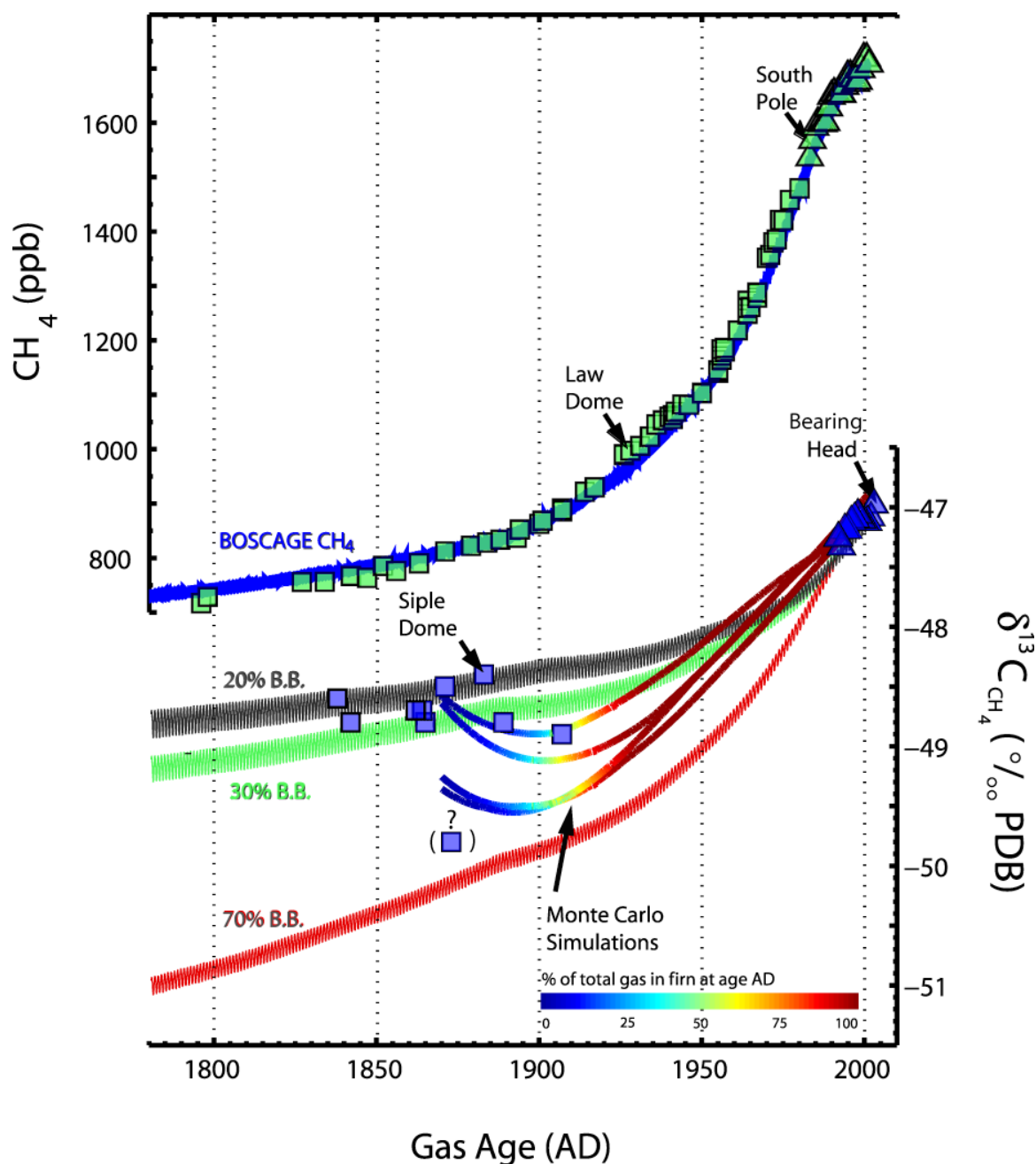


Figure 3: Records of $[\text{CH}_4]$ and $\delta^{13}\text{CH}_4$ covering the last two centuries: a) $[\text{CH}_4]$ data from *Etheridge et al.*, [1998] along with the resulting BOSCAGE predicted curve, b) model records of $\delta^{13}\text{CH}_4$ vs time, ice core data from Siple Dome, direct atmospheric measurements from Baring Head [Lowe et al., 1994]. Maximum and minimum curves of the Monte Carlo simulations are plotted with color lines. The color-coding corresponds to the % of air in the firn that is represented at the corresponding historical date. One Siple Dome $\delta^{13}\text{CH}_4$ value from 66.5mbs (1873AD) is considered questionable as it was 1‰ lower than the other 9 samples. Also plotted are three BOSCAGE simulations with varying percentages of biomass burning CH_4 attributed to anthropogenic activities. The model simulations with 20-30% of biomass burning attributed to anthropogenic activities is in agreement with the Siple Dome and Monte Carlo simulation from S. Pole firn air.

laboratory using identical equipment and procedures. However, we have documented a measurable offset between the CSIRO air standard cylinder measurements that were made during the two analytical windows. For the 1995 suite, 43 measurements of the CSIRO

standard were made with a mean $\delta^{13}\text{CH}_4$ value of $-47.22 \pm 0.08\text{‰}$. This value is 0.21‰ lower than the corresponding $\delta^{13}\text{CH}_4$ value obtained from the same tank in 2001 ($-47.01 \pm 0.012\text{‰}$, $N=25$). We attribute the different results to slightly higher water background levels associated with the 2001 samples [Leckrone and Hayes, 1998], an a drift in the $\delta^{13}\text{C}$ value of the liquid CO_2 tank that served as the working reference. We have thus applied the 0.21‰ correction to all 2001 LGGE $\delta^{13}\text{CH}_4$ values (Table 2). Applying this difference to the measured $\Delta\delta^{13}\text{CH}_4$ values, we calculate that the net change in atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ over the six-year period was $0.35 \pm 0.2\text{‰}$. This value translates to $+0.06 \pm 0.03\text{‰/yr}$ for our best estimate of the average annual $\delta^{13}\text{CH}_4$ change recorded in the firn at South Pole. This value is slightly higher than that determined by Bräunlich *et al.*, [2001] and Francey *et al.*, [1999] of $+0.04 \pm 0.01\text{‰/yr}$ for the last two decades of the 20th century. The increasing $\delta^{13}\text{CH}_4$ trend is thought to be the combined result of an increase in the proportion of $\Delta\delta^{13}\text{CH}_4$ emissions with elevated $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values and/or simply the added time needed for atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ to adjust to a change in sources/sinks [Tans, 1997].

Preliminary tests with an atmospheric isotope model

The 20th century $\delta^{13}\text{CH}_4$ record from the South Pole firn air provides additional constraints on the cause of the 150% mixing ratio increase. Given the plethora of sources, sinks and their characteristic isotope fingerprints, it is not possible to derive a single set of historical emission records that will satisfy the $\delta^{13}\text{CH}_4$ data. To address this problem, we utilized an eight-box atmospheric CH_4 model (BOSCAGE-8) that was constructed for performing long-term sensitivity tests of various emission scenarios [Marik, 1998]. Briefly, the BOSCAGE-8 model consists of eight boxes: six boxes cover the troposphere in 30° meridional bands and two for each hemisphere of the stratosphere with the boundary between the troposphere and stratosphere set at 200 hPa. Model dynamics were tuned with SF_6

following *Levin and Hesshaimer* [1996]. The model is based on seasonal and latitudinal variations in the emission and sink terms as well as the tabulated characteristic isotopic values adopted from the inverse modelling of *Hein et al.*, [1997]. Starting with an initial inventory of sources and their distribution (Table 3), the model calculates the mixing and isotopic ratios inside each box taking into account the exchange times and the methane lifetime (about 8 years) estimated from the sinks. The free parameters of the model are the strengths of each source and sink and the characteristic isotope value of each source group (animals, rice, bogs, swamps, landfills, biomass burning, coal, oil/gas). In order to reproduce the industrial increase of CH₄ mixing ratio, *Marik* [1998] keeps the natural sources constant and sets the anthropogenic sources (animals, rice, landfills, coal, oil/gas and part of the total biomass burning) proportional to human population, as suggested by *Khalil and Rasmussen* [1985]. The BOSCAGE-8 model does not have a chemical module to predict changes in [OH] that result from increased CH₄ and CO loadings. To account for the decreasing [OH] levels we adopt a 25% linear decrease between 1885 AD and the present that was suggested by *Marik* [1998] in line with results from *Khalil and Rasmussen* [1985]. Model runs with these settings compared extremely well with direct measurements of [CH₄], $\delta^{13}\text{CH}_4$, and $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ during the 1990s from three sites; Alert (82°N), Izana (28°N) and Neumayer Station (70°S) [*Marik*, 1998].

Sensitivity tests with BOSCAGE model

There are effectively two bacterial processes that liberate methane. In terrestrial ecosystems, acetate fermentation is the dominant pathway whereby methanogenic bacteria produce methane with characteristic $\delta^{13}\text{CH}_4$ values between –55 and –65‰ [*Francey et al.*, 1999; *Quay et al.*, 1999; *Quay et al.*, 1991; *Whiticar*, 1993; *Whiticar*, 2000]. In deep sea marine sediments, CO₂ reduction is the primary pathway yielding $\delta^{13}\text{CH}_4$ values between

–55 and –70‰ [Whiticar *et al.*, 1986]. The large $\delta^{13}\text{CH}_4$ overlap between these two metabolic pathways makes it difficult to ascribe a given change in the atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ to any particular source. However, CH_4 associated with biomass burning has a distinct $\delta^{13}\text{CH}_4$ values ($-27\pm 3\text{‰}$, Quay *et al.*, 1991) relative to the dominant sources. Thus, while we cannot rule out changes in the characteristic $\delta^{13}\text{CH}_4$ value for any of the anthropogenically mediated sources that would account for the increasing $\delta^{13}\text{CH}_4$ values we recorded over the past 150 years, we suggest the more likely explanation for the increasing $\delta^{13}\text{CH}_4$ values is an increase in biomass burning. To assess the magnitude of the expected increase in biomass burning that would account for the $\delta^{13}\text{CH}_4$ increase, we performed three sensitivity tests involving changes in the percentage of total biomass burning CH_4 that is associated with anthropogenic activities.

Table 3: BOSCAGE-8 base scenario of CH₄ sources and their characteristic $\delta^{13}\text{CH}_4$ values for the period 1993 AD [Marik, 1998]. The source/sink distribution for each box was determined from an adaptation of the Hein [1997] 3-D inversion to the 2-D construct of BOSCAGE-8. Characteristic $\delta^{13}\text{C}$ values were taken from the literature as stipulated by Hein [1997].

	Emissions (Tg/yr)	$\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰)	Box1(%) 90-60°S	Box 2(%) 60-30°S	Box 3(%) 30-0°S	Box 4(%) 0-30°N	Box 5(%) 30-60°N	Box 6(%) 60-90°N
Sources								
Animals	84.1	-61.5±2.9	0	4.94	18.73	41.13	35.20	0.0
Rice	71.9	-62.5±2.8	0	0.18	13.9	77.50	8.42	0.0
Bogs	56.1	-62.9±2.7	0	0.18	5.25	5.75	64.79	24.03
Swamps	141.3	-62.6±3.3	0	2.9	50.19	38.36	8.21	0.35
Landfills	23.1	-50.7±2.0	0	0.25	1.95	16.35	80.83	0.62
Biomass Burning	53.2	-25.8±2.9	0	0.2	55.95	43.85	0.0	0.0
Coal	39.8	-34.3±2.9	0	0.0	9.95	25.93	61.02	3.10
OilGas	47.1	-39.6±2.0	0	0.72	8.22	40.70	50.36	0.0
Siberian Gas	10.0	-39.9±2.0	0	0.0	0.0	0.0	58.33	41.67
% of total in each box	100% (526.5T g/yr)	-53.5	0%	1.7%	26.14%	38.8%	29.65%	3.71%
Flux weighted $\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰)		-53.5	0	-60.7	-53.0	-54.4	-52.2	-56.1
Sinks								
OH ^a	-432	1.0054 ^b	0.0079	0.0382	0.162	0.179	0.078	0.0245
Soils ^c	-33	1.0247 ^b	0	0.01	0.272	0.303	0.35	0.06
Stratosphe re (OH+Cl) ^a	-35	1.016 ^b						

^a CH₄ loss via OH and Cl in each box is reported as in terms of the lifetime of CH₄ in each box. Units are yr⁻¹. For the two stratospheric boxes (7&8), the corresponding values are 0.046yr⁻¹ and 0.039yr⁻¹.

^b The isotope effect of each sink term is reported as an isotope fractionation factor (α) with respect to the CH₄ in each box. For tropospheric OH, $\alpha_{\text{OH}} = 1.0054$ is taken from [Cantrell *et al.*, 1990]. $\alpha_{\text{□□□□}}$ and $\alpha_{\text{□tratosphere}}$ (including stratospheric Cl) are model tuned parameters which are very close to literature values ($\alpha_{\text{□□□□}} = 1.021 \pm 0.005$, [King *et al.*, 1989]), and ($\alpha_{\text{□tratosphere}} = 1.0154 \pm 0.008$, [Rice *et al.*, 2003]).

^c The latitudinal distribution of soil uptake was adopted from [Dörr *et al.*, 1993] and is reported as a percentage of the total emissions (33Tg/yr) in each box.

The optimum scenario from Marik [1998] identified 30% of the total biomass burning CH₄ as being anthropogenic in origin. In our first scenario, we assumed that 70% of the 53.2Tg/yr of biomass burning methane in 1985 was related to anthropogenic activities. Two other runs were made in which we assigned the anthropogenic contribution as 20% and 30% of total. In all runs, the natural emissions were held constant for the duration of the model run. To maintain the atmospheric loading for all three runs, the OH sink term during the 19th

century had to be increased by 40%, 35% and 25% relative to today's value for the simulations in which anthropogenic biomass burning accounted for 20%, 30% and 70% of the total.

The three corresponding $\delta^{13}\text{CH}_4$ trends calculated with the BOSPAGE-8 model for the southern tropospheric box since 1790 AD are shown in Figure 3. The output from the BOSPAGE-8 scenarios with 20 and 30% of total biomass burning attributable to anthropogenic activities envelopes both the 1995 AD and 2001 AD Monte Carlo envelopes as well as the Siple Dome $\delta^{13}\text{CH}_4$ results. We interpret these results as indicating that between 20% (11Tg/yr) and 30% (16Tg/yr) of total biomass burning CH_4 is attributable to anthropogenic activities. It is, however, noteworthy that this result assumes that all natural CH_4 emissions have remained constant and the characteristic $\delta^{13}\text{CH}_4$ values that we have assigned to the various sources and sinks (Table 3) have also remained constant.

We finally utilized the $\delta^{13}\text{CH}_4$ output from the BOSPAGE-8 model as the input for the forward firm model to compare the predicted firm $\delta^{13}\text{CH}_4$ profile with our measurements. This test effectively evaluates the internal consistency between the BOSPAGE model assumptions and the most accurate estimates of the atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ record over the last century. We utilized the BOSPAGE model output that resulted from assuming that 30% of total biomass burning CH_4 emissions were anthropogenically produced. This BOSPAGE atmospheric record was used as the surface forcing along with the CH_4 loading record from *Etheridge et al.*, [1998] in the Battle model ending in January of 2001. The resulting $\delta^{13}\text{CH}_4$ profile is plotted in Figure 2b (black line). The difference between the BOSPAGE predicted $\delta^{13}\text{CH}_4$ profile and the measured data (omitting the 53mbs sample) is 0.08‰ with the upper portion of the model curve having slightly lower $\delta^{13}\text{CH}_4$ values and the lower portion of the model curve having slightly higher $\delta^{13}\text{CH}_4$ values relative to the measured depths. Overall, we consider

the close agreement between the BOSCAGE model profile and the measured values as support for the atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ history resulting from the chosen scenario.

The BOSCAGE-8 model does not include a separate term for methane decomposition by stratospheric Cl. Rather, we have modelled the stratospheric uptake via both OH and Cl with a single fractionation factor ($\alpha_{\text{strato}}=1.16$). This tuned parameter is very close to the empirically determined value ($\alpha_{\text{strato}}=1.153\pm0.008$) from Rice et al., [2003]. As the stratospheric fractionation factor is held constant throughout the model run and stratospheric Cl levels must have been lower during the 18th and 19th centuries, the model predicted tropospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ values during the 19th century are slightly higher than model runs in which the Cl effect had been treated separately. The magnitude of this oversimplification must be less than the total effect attributable to Cl today (0.2-0.5‰) [McCarthy et al., 2003; Wang et al., 2002],

These preliminary tests using our reconstructed $\delta^{13}\text{CH}_4$ trends thus suggest that a significant contribution of natural biomass burning to the CH_4 budget must be invoked for the last two centuries. Our results also suggest that the source/sink scenario developed by Marik [1998] is compatible with our $\delta^{13}\text{CH}_4$ data over the last century. Testing other scenarios was beyond the scope of our study and will motivate future research.

Conclusion

We have reconstructed a record of $\delta^{13}\text{CH}_4$ over the past two centuries (19th&20th) from a Siple Dome shallow ice core and two separate firn air samplings at the South Pole. Our results suggest the $\delta^{13}\text{CH}_4$ was $-48.8\pm0.2\text{‰}$ in the early 1800's and has increased exponentially to present day values of -47.0‰ in 2001 AD. The 1.8‰ $\delta^{13}\text{CH}_4$

change must be related to an increase in the proportion of CH₄ emissions with elevated ¹³C/¹²C ratios.

In order to evaluate the reconstructed $\delta^{13}\text{CH}_4$ record in terms of historical emissions, we applied an 8-box atmospheric model (BOSCAGE) that accounts for meridional transport and cross tropopause mixing in addition to a prescribed OH sink distribution. The inputs for the model are the time dependent anthropogenic CH₄ emissions (tied to world population) and their assigned $\delta^{13}\text{CH}_4$ value. One scenario that is in agreement with our isotope data invokes an increase in biomass burning CH₄ emissions from 37 to 53 Tg/yr over the last two centuries. For this scenario, we maintained natural biomass burning values at 37 Tg/yr throughout the simulation. We also held the isotopic composition of all other sources and sinks constant. Increased emissions throughout all simulations were tied to world population. It is important to note that this scenario is one of many possible solutions that are consistent with our $\delta^{13}\text{CH}_4$ record combined with the atmospheric loading record from *Etheridge et al.*, [1998]. We expect to be able to add additional constraints to this problem with future D/H measurements of CH₄ trapped in ice.

Finally, we sampled firn air from the South Pole station in 1995 and again in 2001 to establish the net change in $\delta^{13}\text{CH}_4$ over a six year period. Because the seasonal $\delta^{13}\text{CH}_4$ signal is damped within the firn, periodic measurements at a single firn site provide an ideal means of determining the average $\delta^{13}\text{CH}_4$ change over multiple years. Over the six years separating the two samplings (1995 and 2001), we measured a change of $0.35 \pm 0.2\text{‰}$. This implies the average annual increase in $\delta^{13}\text{CH}_4$ was $0.06 \pm 0.03\text{‰}$. This value is slightly higher than previous firn air estimates (0.04‰/yr) from single firn air reconstructions at Law Dome, Dronning Maud Land and Dome C [*Bräunlich et al.*, 2001; *Francey et al.*, 1999].

Acknowledgments: This research was supported by the NSF Office of Polar Programs (OPP 95-26556 & 01-25981 to TAS) and the National Institute of Global Environmental Change (NIGEC). It is a contribution to the European Commission project CRYOSTAT (EVK2-CT2001-00116) funded under the Energy, Environment and Sustainable Development Programme; 1998-2002. Additional support was provided by the French national programme ECLIPSE. We thank Ingeborg Levin for providing access to the BOSPAGE model. We also thank P. Tans (NOAA/CMDL) for his continued support of the US firm air program.

References

- Battle, M., et al., Histories of atmospheric gases from the firm at South Pole, *Nature*, 383, 231-235, 1996.
- Bräunlich, M., O. Aballain, T. Marik, P. Jöckel, C.A.M. Brenninkmeijer, J. Chappellaz, J.-M. Barnola, R. Mulvaney, and W.T. Sturges, Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ^{13}C and D isotopic analysis of Antarctic firm air, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D17), 20,465-20,481, 2001.
- Bzowski, J., and J. Kestin, Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: Eleven polyatomic gases and five noble gases, *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 19 (5), 1179-1232, 1990.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, J.A. Davidson, D.C. Lowe, S.C. Tyler, R.J. Cicerone, and J.P. Greenberg, Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical, *Journal of Geophysical Research*, 95, 22,455-22,462, 1990.
- Craig, H., C.C. Chou, J.A. Welhan, C.M. Stevens, and A. Engelkemeir, The isotopic composition of methane in polar ice cores, *Science*, 242, 1535-1539, 1988.
- Dlugokencky, E.J., K.A. Masarie, L.P. M., P.P. Tans, L.P. Steele, and E.G. Nisbet, A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992, *Geophysical Research Letters*, 21 (1), 45-48, 1994.
- Dlugokencky, E.J., K.A. Masarie, L.P. M., and P.P. Tans, Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden, *Nature*, 393, 447-450, 1998.
- Dörr, H., L. Katruff, and I. Levin, Soil texture parameterization of the methane uptake in aerated soils, *Chemosphere*, 26 (1-4), 709-725, 1993.
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.J. Francey, and R.L. Langenfelds, Atmospheric methane between 1000 A. D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *Journal of Geophysical Research*, 103, 15,979-15,993, 1998.
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.L. Langenfelds, R.J. Francey, J.-M. Barnola, and V.I. Morgan, Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO_2 over the last 1,000 years from air in Antarctic ice and firm, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D2), 4115-4128, 1996.
- Flocke, F.e.a., An examination of chemistry and transport processes in the tropicla lower stratosphere using observation of long-lived and short lived compounds obtained during STRAT adn POLARIS, *Journal of Geophysical Research*, 104, 26,625-26,642, 1999.
- Francey, R.J., M.R. Manning, C.E. Allison, S.A. Coram, D.M. Etheridge, R.L. Langenfelds, D.C. Lowe, and L.P. Steele, A history of d^{13}C in atmospheric CH_4 from the Cape Grim air archive and Antarctic firm air, *Journal of Geophysical Research*, 104 (No. D19), 23,631-23,643, 1999.

- Hansen, J., M. Sato, R. Ruedy, L. Andrew, and V. Oinas, Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97 (18), 9875-9880, 2000.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmospheric Environment*, 19 (3), 387-407, 1985.
- King, S.L., P.D. Quay, and J.M. Lansdown, The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations, *Journal of Geophysical Research*, 94 (D15), 18,273-18,277, 1989.
- Langenfelds, R.L., and P.J. Fraser, The Cape Grim Air Archive: The first seventeen years, in *Baseline Atmospheric Program Australia, 1994-1995*, pp. 53-70, Melbourne, Victoria, Bureau of Meteorology and CSIRO Division of Atmosphere Research, Melbourne, Australia, 1996.
- Leckrone, K.J., and J.M. Hayes, Water-induced errors in continuous flow carbon isotope ratio mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 70, 2737-2744, 1998.
- Lowe, D., C.A.M. Brenninkmeijer, G.W. Brailsford, K.R. Lasey, and A.J. Gomez, Concentration and ^{13}C records of atmospheric methane in New Zealand and Antarctica: Evidence for changes in methane sources, *Journal of Geophysical Research*, 99 (D8), 16,913-16,925, 1994.
- Marik, T., Atmospheric d13C and dD measurements to balance the global methane budget, Ph.D. thesis, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, Germany, 1998.
- McCarthy, M.C., K.A. Boering, A. Rice, S. Tyler, P. Connell, and E. Atlas, Carbon and hydrogen isotopic composition of stratospheric methane: 2. Two-dimensional model results and implication for kinetic isotope effects, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D15), 4461, doi:10.1029/2002JD003183, 2003.
- Miller, J.B., K.A. Mack, R. Dissly, J.W.C. White, E.J. Dlugokencky, and P. Tans, Development of analytical methods and measurements of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in atmospheric CH_4 from the NOAA Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D13), 4178-4193, 2002.
- Quay, P., J. Stutsman, D. Wilbur, A. Snover, E. Dlugokencky, and T. Brown, The isotopic composition of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 13 (No. 2), 445-461, 1999.
- Quay, P.D., et al., Carbon isotopic composition of atmospheric CH_4 : Fossil and biomass burning source strengths, *Global Biogeochem. Cycles*, 5 (1), 25-47, 1991.
- Rice, A., A.A. Gotoh, H.O. Aijie, and S.C. Tyler, High-precision continuous-flow measurements of $\delta^{13}\text{C}$ and δD of atmospheric CH_4 , *Analytical Chemistry*, 73 (No. 17), 4104-4110, 2001.
- Rice, A., S. Tyler, M.C. McCarthy, K.A. Boering, and E. Atlas, Carbon and hydrogen isotopic compositions of stratospheric methane: 1. High-precision observation from the NASA ER-2 aircraft, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D15), 4460, doi:10.1029/2002JD003042, 2003.
- Rommelaere, V., L. Arnaud, and J.-M. Barnola, Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubble ice data by inverse methods, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D25), 30,069-30,083, 1997.
- Santrock, J., S.A. Sutudley, and J.M. Hayes, Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide, *Analytical Chemistry*, 57, 1444-1448, 1985.
- Schwander, J., J.-M. Barnola, C. Andrieu, M. Leuenberger, A. Ludin, D. Raynaud, and B. Stauffer, The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research*, 98 (D2), 2831-2838, 1993.

- Schwander, J., B. Stauffer, and A. Sigg, Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off, *Ann. Glaciol.*, 10, 141-145, 1988.
- Sowers, T., A. Rodebaugh, N. Yoshida, and S. Toyoda, Extending records of the isotopic composition of atmospheric N₂O back to 1800 A. D. from air trapped in snow at South Pole and the Greenland Ice Sheet Project II ice core, *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (no.4), doi:10.29/2002GB001911, 2002.
- Sowers, T.A., M.L. Bender, and D. Raynaud, Elemental and isotopic composition of occluded O₂ and N₂ in polar ice, *Journal of Geophysical Research*, 94 (D4), 5137-5150, 1989.
- Sowers, T.A., and J. Jubenville, A modified extraction technique for liberating occluded gases in ice cores, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D23), 29,155-29,164, 2000.
- Tans, P., A note on isotopic ratios and the global atmospheric methane budget, *Global Biogeochemical Cycles*, 11 (1), 77-81, 1997.
- Taylor, K.C., et al., Abrupt climate change around 22 ka on the Siple Coast of Antarctica, *Quaternary Science Reviews*, 23, 7-15, 2004.
- Trudinger, C.M., I.G. Enting, D.M. Etheridge, R.J. Francey, V.A. Levchenko, L.P. Steele, D. Raynaud, and L. Arnaud, Modeling air movement and bubble trapping in firn, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D6), 6747-6764, 1997.
- Tyler, S., H.O. Ajie, M.L. Gupta, R.J. Cicerone, D. Blake, R., and e.J. Dlugkencky, Stable carbon isotopic composition of atmospheric methane: A comparison of surface level and free tropospheric air, *Journal of Geophysical Research*, 104 (No. D11), 13,895-13,910, 1999.
- Wang, J.S., M.B. McElroy, C.M. Spivakovsky, and D.B.A. Jones, On the contribution of anthropogenic Cl to the increase in $\delta^{13}\text{C}$ of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (No. 3), doi:10.1029/2001BGB001572, 2002.
- Whiticar, M., J., Stable isotopes and global budgets, in *Atmospheric Methane: Sources, Sinks, and Role in Global Change*, edited by M.A.K. Khalil, pp. 138-167, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1993.
- Whiticar, M., J., Can stable isotopes and global budgets be used to constrain atmospheric methane budgets, in *Atmospheric Methane*, edited by M.A.K. Khalil, pp. 63-85, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000.
- Whiticar, M.J., E. Faber, and M. Schoell, Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 693-709, 1986.

IV-1-2 Le protoxyde d'azote

IV-1-2-1 Stabilité des mesures

A l'instar de l'analyse de la composition isotopique du méthane, la validité de la mesure de la composition isotopique du protoxyde d'azote a pu être évaluée par la mesure du standard externe SIL (chapitre *III*). Six injections de ce standard au début de chaque analyse puis cinq injections entre chaque échantillon ont eu lieu, permettant alors de suivre, non seulement l'évolution du standard au cours du temps, mais également la stabilité du système d'analyse, ainsi que la fiabilité des mesures.

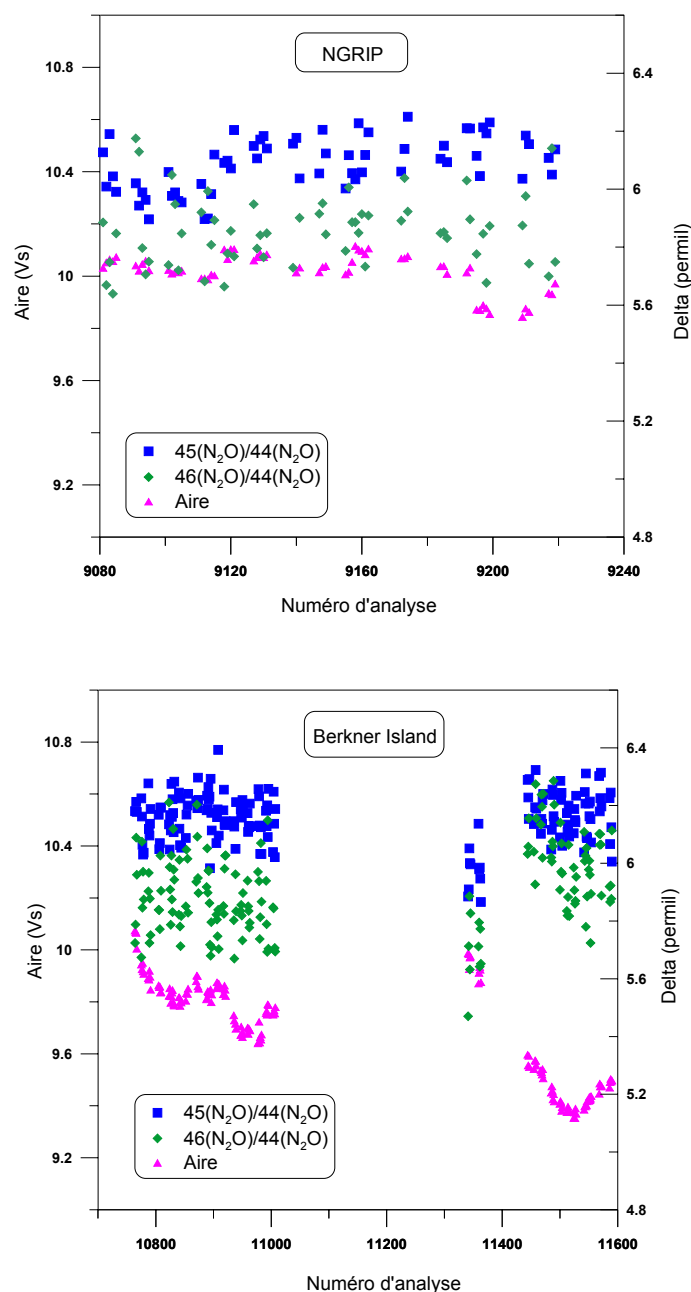


Figure IV-15 : Stabilité des mesures du standard externe SIL pendant les périodes d'analyses des échantillons de NGRIP et Berkner Island.

Les injections de standard réalisées pendant la période d'analyse des échantillons de NGRIP semblent être relativement stables. En effet, l'écart-type sur l'aire du pic du N_2O est de l'ordre de 0.07 V. L'écart-type sur la mesure du rapport des masses 46/44 donnant accès à la composition isotopique de l'oxygène, est de l'ordre de 0.12‰, tandis que celui sur la mesure du rapport des masses 45/44 donnant accès à la composition isotopique de l'azote est de l'ordre de 0.09‰.

Les analyses réalisées pendant la mesure des échantillons de Berkner Island montrent une aire plus variable pour le pic de N_2O , avec un écart-type sur les mesures de l'ordre de 0.19 V. Cette variabilité est difficile à expliquer d'autant plus que les mesures des rapports de masse semblent relativement stables. En effet, les écart-types sur les rapports des masses 46/44 et 45/44 sont de l'ordre de 0.15‰ et 0.09‰, respectivement.

IV-1-2-2 Description des résultats

L'analyse de la composition isotopique du N_2O a porté d'une part sur l'air présent dans le névé, d'autre part sur l'air piégé dans la glace. Ainsi, à NGRIP, deux échantillons de glace prélevés à 83 m et 115 m ont pu être analysés, tandis que six échantillons à 65, 70, 73, 75, 80 et 83 m ont été prélevés sur la carotte de Berkner Island puis analysés.

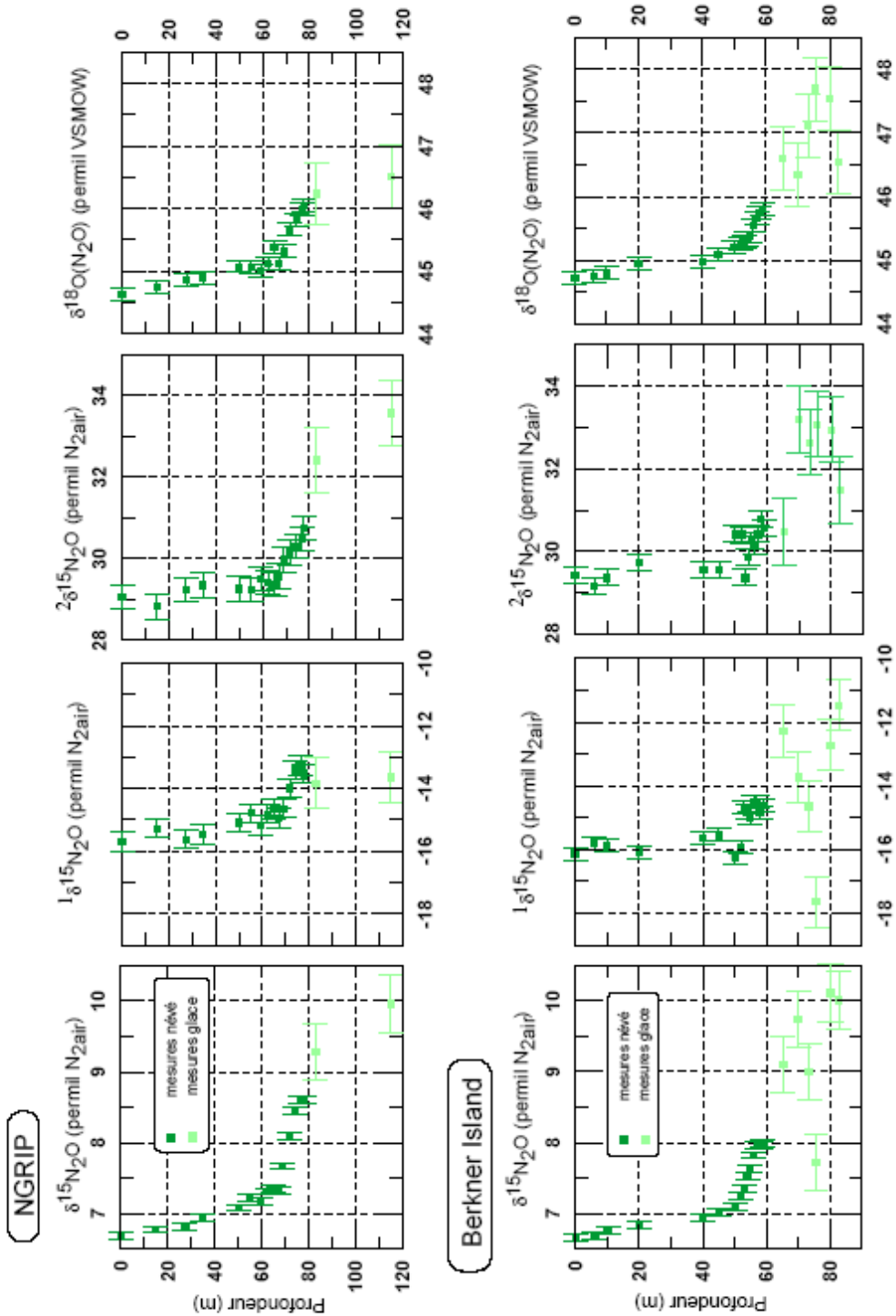


Figure IV-12 : Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{2}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé et la glace de NGRIP et Berkner Island.

A l'instar du méthane, l'allure du signal isotopique en fonction de la profondeur dans le névé est identique pour les deux sites et présente trois zones distinctes :

- De la surface à environ 50-65 m suivant le site, le signal isotopique augmente faiblement.
- Autour de 50-65 m, un changement de pente apparaît, accompagné d'un brusque changement de pente.
- En-dessous du changement de pente, le signal isotopique augmente brutalement, jusqu'au terme de la fermeture des pores.

En outre, il semble que le signal isotopique dans la glace commence à se stabiliser dans les deux sites.

✓ *NGRIP*

Les écart-types moyens sur la mesure de la composition isotopique, ainsi que l'amplitude sur les différents signaux, entre la surface et 115 m sont regroupés dans le tableau IV-3.

	Ecart-type névé (‰)	Ecart-type glace (‰)	Amplitude (‰)
$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	0.05	0.4	3.3
$^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	0.3	0.8	2
$^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	0.3	0.8	4.5
$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$	0.1	0.5	2

Tableau IV-3 : Ecart-type et amplitude sur le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ à NGRIP.

La composition de chaque isotopologue, s'alourdit avec la profondeur. De la surface à environ 65 m, le signal isotopique augmente légèrement, puis, autour de 65 m, un changement de pente survient entraînant une augmentation abrupte de ce signal, et ce, jusqu'à la transition névé-glace à environ 78 m. En-dessous de cette transition, il semble que le signal isotopique se stabilise.

✓ Berkner Island

Les écart-types moyens sur la mesure de la composition isotopique, ainsi que l'amplitude sur les différents signaux, entre la surface et 83 m sont regroupés dans le tableau IV-4.

	Ecart-type névé (‰)	Ecart-type glace (‰)	Amplitude (‰)
$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	0.05	0.4	3.3
$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	0.2	0.8	4.5
$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	0.2	0.8	3.7
$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$	0.1	0.5	3

Tableau IV-4 : Ecart-type et amplitude sur le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ à Berkner Island.

Un alourdissement de la composition de chaque isotopologue avec la profondeur peut être observé. Le signal isotopique augmente d'abord faiblement de la surface à environ 50 m, puis plus brutalement à partir de cette profondeur jusqu'à la dernière profondeur échantillonnée dans le névé.

Il semble que pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, le signal isotopique se stabilise pour les trois derniers points du névé, à 57 m, 58 m et 59 m, contrairement aux autres isotopologues.

Le phénomène inverse apparaît pour les points extraits de la glace ; en effet, si pour le $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, le $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ il apparaît que le signal isotopique commence à se stabiliser, le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ continue à s'alourdir sensiblement. D'autre part, tandis que le gaz extrait à 75 m exhibe des valeurs isotopiques légères pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et le $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, il montre des valeurs isotopiques plus lourdes et comprises dans la tendance formée par les points voisins, pour le $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$. Une éventuelle contamination ne paraît alors pas à l'origine de ce phénomène. Bien que cette observation ne soit pas expliquée, ce point ne sera pas exclu de la discussion.

Dans le cas du méthane, nous avons pu observer un signal isotopique atypique au fond du névé, et ainsi mis en évidence la possibilité d'une contamination sur les échantillons prélevés en-dessous de 57 m. Dans le cas du N_2O , le signal isotopique ne semble pas, à 1^{ère} vue, montrer une quelconque contamination. Néanmoins, par mesure de précaution et afin de vérifier l'influence des deux points à 58 et 59 m, nous avons généré des scénarii atmosphériques, à la fois à partir du profil complet, et à partir d'un profil amputé de ces deux points.

✓ Comparaison NGRIP/Berkner Island

De la surface au changement de pente, la forme du signal isotopique du N₂O dans le névé est très similaire entre les deux sites. Au fond du névé de Berkner Island, il semble que le signal commence à se stabiliser, tandis qu'il continue à s'alourdir à NGRIP. Dans la glace, la stabilisation du signal apparaît clairement à NGRIP, alors qu'il semble que le signal continue à s'alourdir à Berkner Island. Il faut cependant noter que l'âge du N₂O dans la glace prélevée à Berkner Island est plus jeune (échantillons moins profonds) que celui du N₂O dans la glace de NGRIP ; cette observation permet d'expliquer la différence entre la forme des deux signaux dans la glace.

IV-1-2-3 Paramétrisation du modèle de diffusion

Nous ne reviendrons pas sur la description des profils de diffusivité et de densité, déjà réalisée dans le paragraphe IV-1-1-3. De la même façon, l'incertitude liée à la détermination de ces profils peut entraîner une incertitude sur les scénarii atmosphériques modélisés.

Dans un premier temps, le profil de diffusivité du CO₂ dans le névé a été construit ; Ce profil a ensuite été multiplié par le rapport entre le coefficient de diffusivité du N₂O et celui du CO₂, donnant alors accès au profil de diffusivité du N₂O dans le névé. Les différents rapports de diffusivité sont regroupés dans le tableau IV-6.

Etant donné le temps de vie relativement long du N₂O (environ 120 ans), les historiques de son rapport de mélange dans l'atmosphère utilisés pour tester les profils de densité et diffusivité, sont **identiques pour NGRIP et Berkner Island**. Cet historique a été construit en utilisant une interpolation des mesures de glace les plus reproductibles [Flückiger et al., 1999], le scénario déduit des mesures sur l'air du névé de Pôle Sud [Battle et al., 1996b] et les observations atmosphériques directes à Cape Grim, Tasmanie provenant des mesures ALE/GAGE/AGAGE (http://cdiac.esd.ornl.gov/ftp/ale_gage_Agase/AGAGE/gc-md/complete/tasmania).

Les rapports de mélange du N₂O dans le névé ont été modélisés à partir des différents profils cités ci-dessus (densité, diffusivité, rapport de mélange).

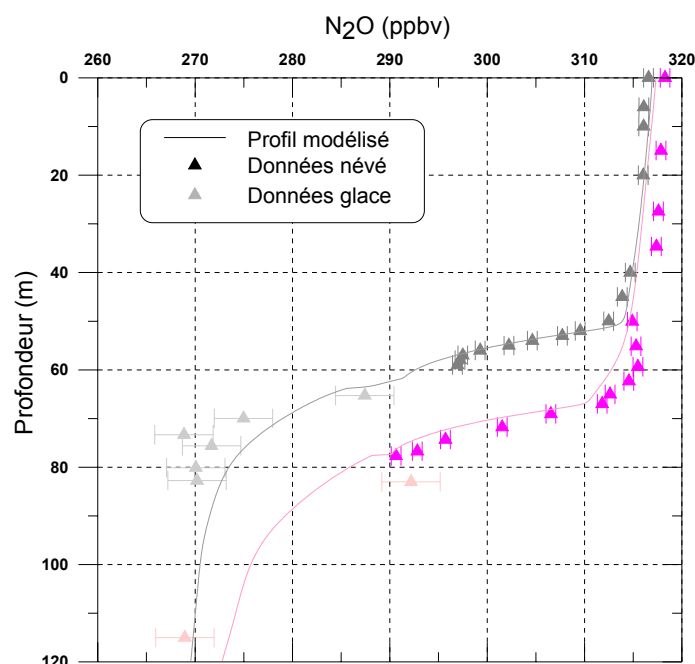


Figure IV-17 : Rapports de mélange du N_2O – Profils expérimental et modélisé.

Symboles roses : névé de NGRIP

Symboles gris : névé de Berkner Island

Symboles foncés : données névé

Symboles clairs : données glace

- **NGRIP** : Le modèle indique un rapport de mélange dans le névé plus faible que les données expérimentales. De 0 à 65 m, l'écart entre modèle et mesures est de l'ordre de 1.5 ppbv, tandis qu'en-dessous du changement de pente, l'écart augmente pour se situer autour de 2.9 ppbv. Dans la glace, le modèle implique un profil intermédiaire entre les deux points, et amorce correctement la stabilisation du signal. Le modèle ne parvient pas à reproduire parfaitement les données dans la glace ; il faut néanmoins garder à l'esprit l'incertitude importante sur la mesure des échantillons d'air extraits de cette matrice.
- **Berkner Island** : De la surface au changement de pente, autour de 50 m, le modèle reproduit de façon excellente les données, puisque l'écart entre profil modélisé et profil expérimental est de l'ordre de 0.5 ppbv. De 50 à 59 m, cet écart augmente et devient environ 1.0 ppbv. Dans la glace, une stabilisation du signal, visible à la fois sur le profil expérimental et sur le profil modélisé, paraît intervenir à partir de 70 m

environ ; dans cette zone, le profil modélisé indique un rapport de mélange plus élevé que les mesures, avec un écart de l'ordre de 2.9 ppbv. Malgré cette différence entre les deux profils, nous pouvons considérer que le modèle parvient à reproduire le signal mesuré, validant alors les profils de diffusivité et densité utilisés.

La différence entre le rapport de mélange à NGRIP et à Berkner Island est, en surface, de l'ordre de 1.7 ppbv. Or, la différence interhémisphérique détectée est de l'ordre de 0.75 à 1 ppbv (cf chapitre I), et l'écart-type sur les mesures est de 0.5 ppbv. Ajoutées, ces deux valeurs conduisent à une différence potentiellement explicable entre les deux sites de l'ordre de 1.25 à 1.5 ppbv. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue lors de nos mesures. La faible différence restante entre les deux sites pourrait éventuellement être due à un décalage sur les mesures de NGRIP ; elle demeure cependant inexpliquée.

Pour les deux sites, il est important de noter les différences entre le modèle et les mesures, puisqu'elles peuvent introduire des incertitudes sur l'évolution du signal isotopique du N_2O , construite à partir des paramètres ci-dessus mentionnés.

IV-1-2-4 Distribution en âge

Les fonctions de distribution en âge du gaz dans le névé décrites dans le chapitre II et utilisées dans le cas du méthane, ont permis d'avoir accès à l'âge moyen du N_2O au fond des névés de NGRIP et Berkner Island, ainsi qu'à l'âge moyen du gaz au changement de pente.

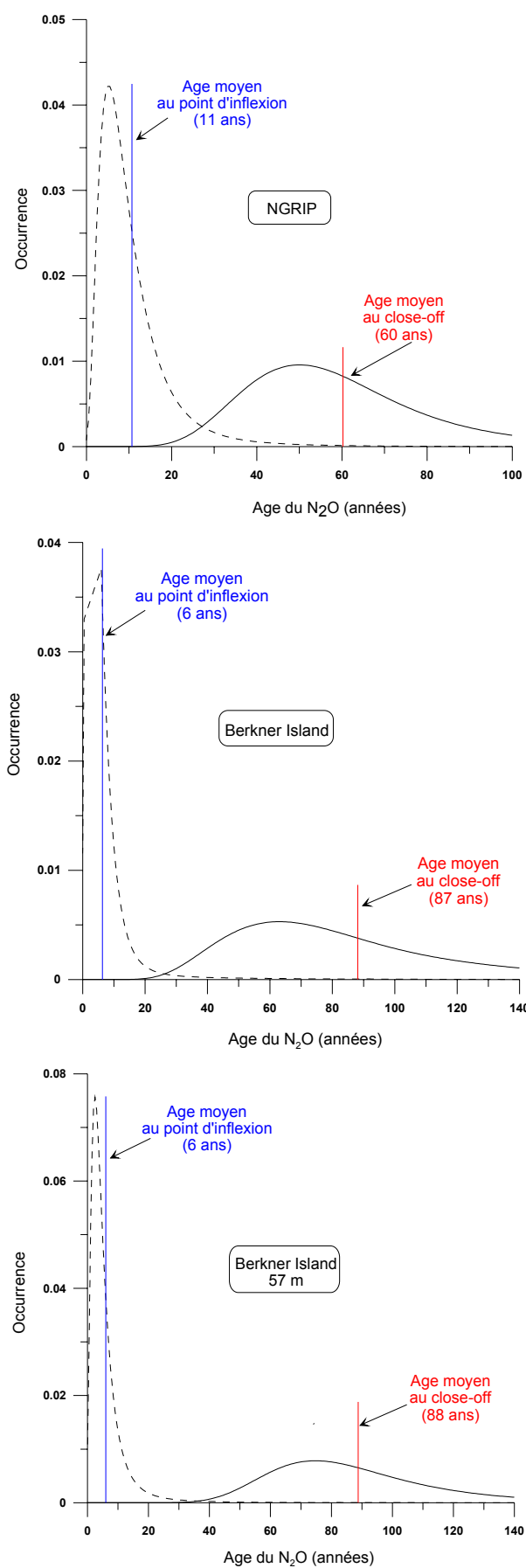


Figure IV-18 : Distribution en âge du N_2O dans les névés de NGRIP et Berkner Island.

Tout comme pour le CH₄, il semble que le N₂O au fond du névé de NGRIP soit plus jeune qu'au fond du névé de Berkner Island. Le phénomène inverse semble se produire au changement de pente. Le profil de diffusivité généré pour le profil incomplet de Berkner Island conduit à un âge identique à celui généré pour le profil complet.

Il est, en outre, important de garder à l'esprit l'incertitude sur l'âge du gaz dans le névé, liée à l'incertitude sur la détermination des profils de diffusivité ; cette incertitude est de l'ordre de ± 2 ans au changement de pente, et de ± 9 ans au fond du névé.

L'âge moyen du N₂O alors déterminé au fond de chacun des névés ainsi que l'accumulation en surface de chaque site ont permis d'évaluer son âge dans chaque échantillon de glace analysé (calcul détaillé dans le chapitre II). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV-5.

	Profondeur (m)	Age du N ₂ O (ans)
NGRIP	83	90 (1911 AD)
	115	260 (1741 AD)
Berkner Island	65	95 (1908 AD)
	70	128 (1875 AD)
	73	151 (1852 AD)
	75	167 (1836 AD)
	80	198 (1805 AD)
	83	216 (1787 AD)

Tableau IV-5: Correspondance profondeur échantillonnée – âge du N₂O, dans la glace.

IV-1-2-5 Construction des scénarii isotopiques atmosphériques

L'analyse de l'air piégé dans la glace donne accès à l'évolution du gaz sur les deux cents à trois cents dernières années environ. Or, de façon générale, la contrainte, jusqu'alors exercée par les données du névé, sur les scénarii générés par le modèle s'étend sur les 50 dernières années environ. Ajouter les données mesurées dans la glace permet donc d'ajouter une contrainte temporelle supplémentaire au modèle. D'autre part, le N₂O extrait de la glace date de 1740 AD à 1910 AD environ. Ainsi, l'augmentation du rapport de mélange du N₂O dans l'atmosphère pendant cette période a pu engendrer un fractionnement diffusionnel lié à la différence de concentration ; le fractionnement du N₂O au sein du névé n'est alors plus dû au fractionnement gravitationnel uniquement. En introduisant les données de la glace dans les

différents modèles utilisés (densification, diffusion, Monte-Carlo), le fractionnement introduit par une éventuelle diffusion (pour les échantillon extraits de la glace) est automatiquement pris en compte et corrigé, tout comme le fractionnement gravitationnel.

Les scénarii d'évolution de la composition isotopique du protoxyde d'azote dans l'atmosphère, au cours du temps, sont donc générés par le modèle type Monte-Carlo. Dans un premier temps, la fonction polynomiale a été employée pour reproduire cette évolution. Cependant, les données obtenues dans la glace qui ajoutent une contrainte supplémentaire au modèle, ne peuvent être reproduites par cette fonction. Ainsi, aucun scénario atmosphérique, contraint à la fois par les mesures dans l'air du névé et par les mesures dans l'air de la glace, ne peut être généré par l'utilisation d'une fonction polynomiale de 3^e ordre. En revanche, la fonction exponentielle parvient à reproduire ces données expérimentales et est donc utilisée pour la construction des scénarii.

Pour chaque site, un seul scénario isotopique atmosphérique a été utilisé pour contraindre le modèle sur la période récente. Ce scénario est issu de mesures atmosphériques directes réalisées à Neumayer (70°S, 8°W) de 1990 AD à 2002 AD (*Röckmann et Levin, en préparation*). Une tendance sur chaque isotopologue a pu être déduite de ces mesures, sur les 10 dernières années (valeurs regroupées dans le tableau IV-9). Cette tendance a ensuite été appliquée à NGRIP et à Berkner Island, en prenant comme point de départ, la composition isotopique du N₂O en surface de chacun des névés à la date du prélèvement (2001 AD et 2003 AD respectivement). Les différents paramètres utilisés pour la construction des scénarii atmosphériques sont regroupés dans le tableau IV-6.

$D_{14N20}/D_{CO2}=1.004$	$\delta^{15}N_{\text{moy}}$	$^1\delta^{15}N$	$^2\delta^{15}N$	$\delta^{18}O$
D_{ij}/D_{CO2}	0.999656	0.999656	0.999656	0.995441
NGRIP				
χ^2	0.121	0.25	4	0.121
Paramètres libres	b=-0.005+ (i-1)×0.001 c=0.0160+ (i-1)×0.000001	b=-0.003+ (i-1)×0.001 c=0.0160+ (i-1)×0.000001	b=-0.0042+ (i-1)×0.001 c=0.0170+ (i-1)×0.000001	b=-0.002+ (i-1)×0.001 c=0.0160+ (i-1)×0.000001
Nombre scénarii testés	1600	1600	1600	1600
Berkner Island				
χ^2	2	6	4	0.72
Paramètres libres	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0143+ (i-1)×0.000001	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0145+ (i-1)×0.000001	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0145+ (i-1)×0.000001	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0135+ (i-1)×0.000001
Nombre scénarii testés	1600	1600	1600	1600
Berkner Island 57 m				
χ^2	1.2	4	2	0.81
Paramètres libres	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0143+ (i-1)×0.000001	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0145+ (i-1)×0.000001	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0145+ (i-1)×0.000001	b=-0.0135+ (i-1)×0.001 c=0.0135+ (i-1)×0.000001
Nombre scénarii testés	1600	1600	1600	1600

Tableau IV-6 : Récapitulatif des paramètres utilisés pour la construction des scénarii à NGRIP et Berkner Island via l'équation exponentielle.

IV-1-2-6 Comparaison modèle / mesures

✓ NGRIP

► Au-dessus du changement de pente

$\delta^{15}N_2O$

Le modèle parvient à reproduire parfaitement les mesures puisque l'écart entre les deux est inférieur à 0.08‰. Ceci peut être expliqué par l'utilisation d'un signal isotopique atmosphérique contraignant le modèle, de 2001 à 1990 AD, c'est-à-dire sur une période de 11 ans. Or, nous avons vu que l'âge du N_2O au changement de pente est de l'ordre de 11 ans. Ainsi, la zone se situant au-dessus du changement de pente est contrainte par le scénario isotopique utilisé en entrée du modèle, d'où l'excellent accord entre modèle et mesures.

$^1\delta^{15}N_2O$

Si le modèle ne parvient pas à reproduire chaque point de mesure, il parvient cependant à représenter un signal moyen proche des données expérimentales. Ainsi, l'écart

entre modèle et mesures de 0.3‰ au maximum, est satisfaisant, puisqu'il est compris dans l'incertitude sur la mesure du $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$. L'utilisation d'une contrainte en entrée du modèle semble avoir moins d'influence que sur le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}_{\text{moy}}$. Ce phénomène peut être expliqué par l'incertitude plus importante sur le $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ due à la difficulté de la mesure de cet isotope.

$^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Des observations identiques à celles réalisées pour le $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ peuvent être faites. Il est intéressant de noter que, lorsque le modèle conduit à un signal isotopique plus lourd que le profil expérimental pour le $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, il implique systématiquement un signal plus léger que les mesures pour le $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, et vice-versa. C'est ainsi que la combinaison des deux positions conduit à l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ moyen.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

L'évolution du $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ est particulièrement bien représentée de 0 à 50 m environ, avec un écart entre modèle et mesures inférieur à 0.06‰. Cet écart augmente ensuite, de 50 à 65 m, mais demeure inférieur à 0.2‰. Dans cette zone, le profil modélisé montre un signal isotopique plus lourd que le profil expérimental. De la même façon que pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}_{\text{moy}}$, cette zone est contrainte par le scénario isotopique utilisé en entrée du modèle.

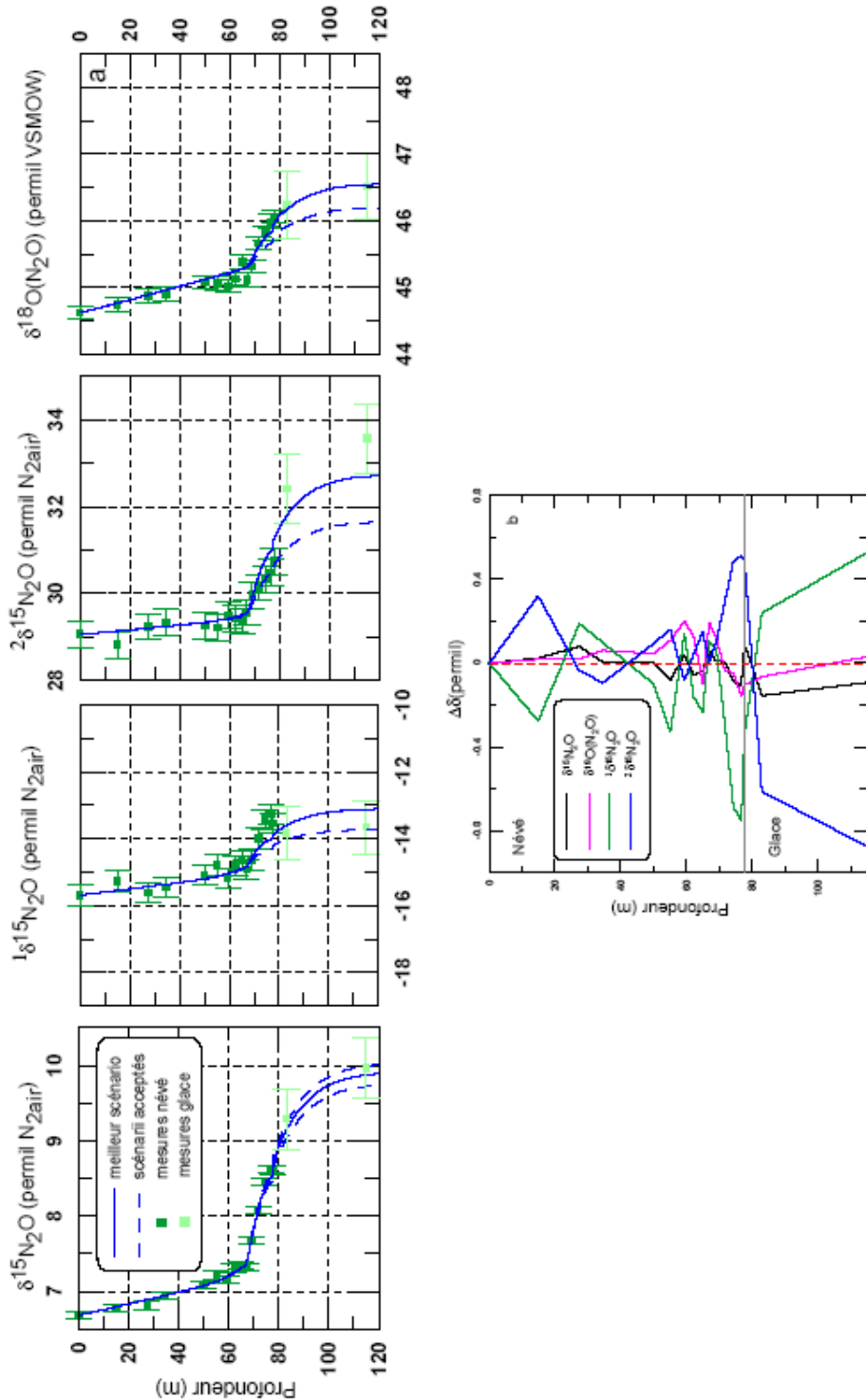


Figure IV-15 : Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{28}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé et la glace de NGRIP (a) et écart modèle / mesures (b).

► *En-dessous du changement de pente*

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Bien que l'écart entre modèle et mesures ait sensiblement augmenté, le profil modélisé parvient à reproduire correctement le profil expérimental (écart inférieur à 0.1‰).

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

L'écart entre modèle et mesures augmente avec la profondeur dans le névé. Il semble, qu'au fond du névé, le profil modélisé s'éloigne des données afin de pouvoir se rapprocher des données de la glace. Il conduit alors à un signal isotopique plus léger que le signal expérimental.

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Les mêmes observations que pour le $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ peuvent être faites ; en revanche, le signal modélisé implique un signal plus lourd que le signal expérimental.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

De la même façon que pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, le modèle parvient à reproduire correctement les données, impliquant un écart avec les mesures de 0.2‰ au maximum.

► *Dans la glace*

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Bien que le modèle implique un profil plus léger que les données, il parvient à reproduire correctement le profil expérimental (écart modèle / mesures inférieur à 0.15‰).

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

L'écart entre modèle et mesures paraît relativement important ; cependant, inférieur à 0.5‰, il demeure compris dans l'incertitude sur la mesure du $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ (0.8‰), et peut ainsi représenter le profil expérimental.

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Le profil modélisé conduit à un signal isotopique plus léger que le profil expérimental. Il reproduit difficilement le dernier point à 115 m. L'écart entre modèle et mesures, de l'ordre de 0.9‰, est légèrement supérieur à l'incertitude sur la mesure du $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

Les données dans la glace sont parfaitement représentées par le modèle ; en effet, l'écart entre modèle et mesures est inférieur à 0.06‰. Dans cette zone, le profil modélisé est donc très bien contraint.

► *Synthèse*

Il semble que le modèle parvienne à reproduire remarquablement bien les données dans le névé et dans la glace, pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}_{\text{moy}}$ et le $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$. En revanche, il est plus difficile de représenter le ^{15}N en position intramoléculaire. La dispersion des résultats ainsi que l'incertitude importante sur sa mesure rendent difficile une bonne modélisation du signal isotopique. Il faudra donc considérer avec prudence les scénarii atmosphériques générés pour les deux isotopomères $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$.

✓ *Berkner Island – Profil complet*

► *Au-dessus du changement de pente*

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Le modèle parvient à reproduire parfaitement les données en montrant un écart avec les mesures inférieur à 0.06‰.

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Les données étant dispersées, le modèle peine à les reproduire ; en particulier, les deux points autour du changement de pente sont mal représentés et l'écart entre le profil modélisé

et le profil expérimental est alors de l'ordre de 0.6‰. Pour les points au-dessus de 50 m, cet écart est inférieur à 0.3‰.

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

De la même façon, les données montrent un signal dispersé. Autour du changement de pente, le profil modélisé implique un signal plus léger que le profil expérimental (écart de l'ordre de 0.6‰), et ce, afin de pouvoir reproduire les données en-dessous du changement de pente.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

Les données sont parfaitement représentées par le modèle, puisque l'écart entre le profil modélisé et le profil expérimental est inférieur à 0.06‰. Bien que le point à 40 m soit moins bien reproduit, l'écart entre modèle et mesure demeure compris dans l'incertitude sur la mesure du $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$.

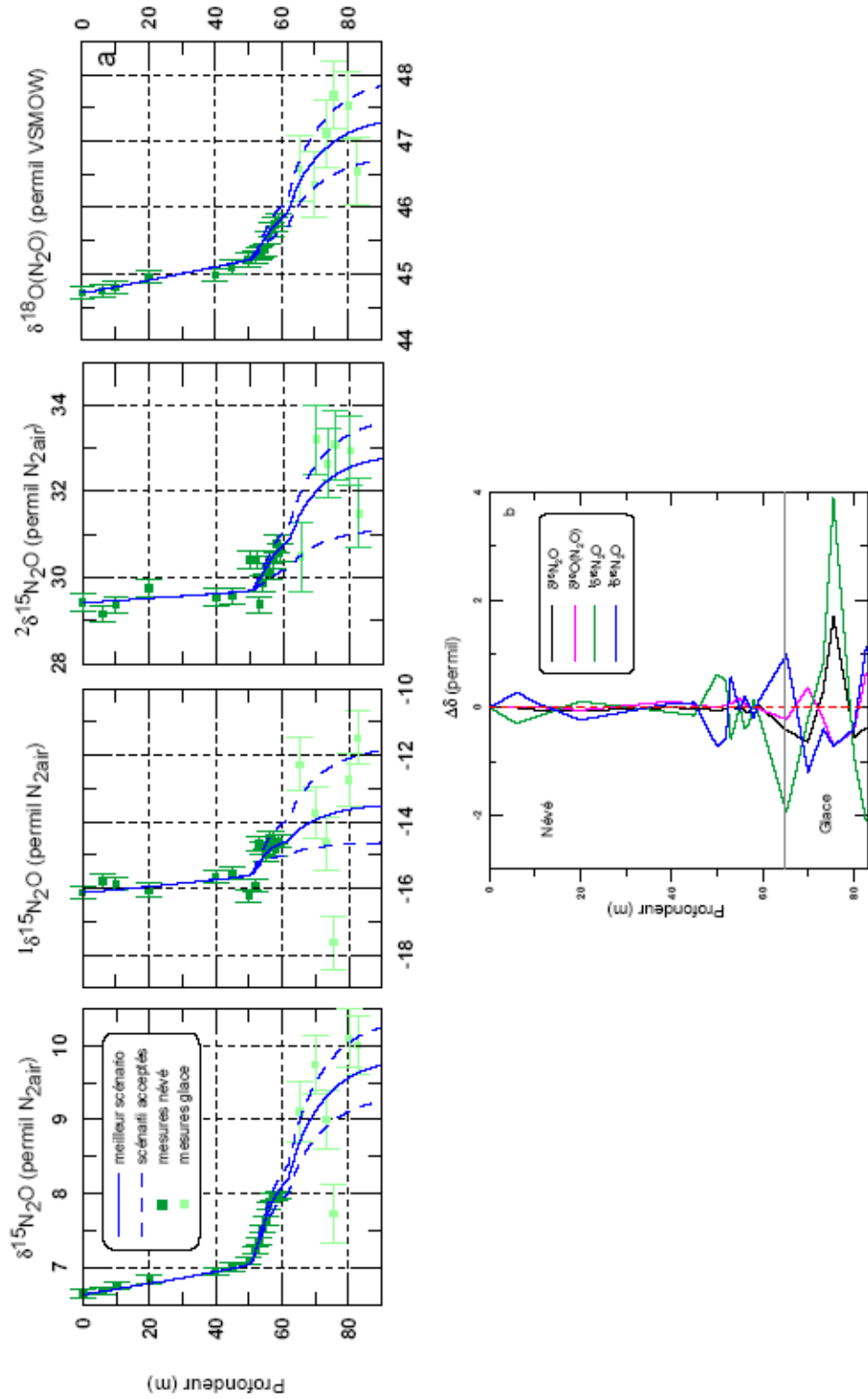


Figure IV-16 : Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé et la glace de Berkner Island (a) et écart modèle / mesures (b).

► *En-dessous du changement de pente*

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Les points en-dessous de 50 m demeurent très bien représentés par le modèle ; si l'écart entre le profil modélisé et les mesures est de l'ordre de 0.09‰ pour le dernier point du névé à 57 m, il est inférieur à 0.03‰ pour les autres points. Ceci peut être expliqué par la contrainte isotopique utilisée en entrée du modèle. En effet, cette contrainte s'étend de 2003 à 1990 AD, soit sur 13 ans. Or, nous avons vu que l'âge du N_2O au changement de pente est de l'ordre de 6 ans. Ainsi, ce scénario isotopique contraint, non seulement le modèle jusqu'au changement de pente, mais il le contraint également à des profondeurs inférieures à 50 m, lui permettant alors de reproduire correctement les données dans la partie inférieure du névé.

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

De la même façon qu'au-dessus de 50 m, le signal sur le $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ est dispersé, ce qui rend difficile une bonne reproduction du signal. Le modèle parvient néanmoins à construire un signal proche du signal expérimental moyen (écart modèle / mesures inférieur à 0.6‰).

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Excepté les points à 52 et 53 m, pour lesquels l'écart entre le profil modélisé et le profil expérimental est de l'ordre de 0.6‰, le modèle parvient à reproduire correctement le signal isotopique moyen, avec un écart avec les mesures inférieur à 0.2‰.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

Le modèle conduit à un signal isotopique sensiblement plus lourd que les données entre 54 et 55 m, mais reproduit correctement le fond du névé (écart modèle / mesures inférieur à 0.07‰). Cet accord entre profil modélisé et profil expérimental peut être dû à l'utilisation d'une contrainte isotopique, comme décrit dans le cas du $\delta^{15}\text{N}$.

► *Dans la glace*

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Les données sont comprises dans l'enveloppe des scénarii acceptés, montrant alors que, en tenant compte de l'incertitude sur la mesure du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ dans la glace, le modèle

parvient à représenter le profil expérimental. Seul le point à 75 m n'est pas reproduit. Dans le paragraphe IV-1-2-2, nous avons souligné le caractère aberrant de ce point et n'avons alors pas tenté de le reproduire. D'autre part, le profil modélisé parvient à reproduire le début de stabilisation du signal se produisant en-dessous de 75 m.

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

En excluant le point et en tenant compte des barres d'erreur sur les mesures à 75 m (cf paragraphe IV-1-2-2), l'enveloppe des scénarii acceptés englobe l'ensemble des données.

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

De la même façon, l'ensemble des données dans la glace est compris dans l'enveloppe des scénarii acceptés, ce qui indique alors que, en tenant compte des incertitudes importantes (enveloppe et barres d'erreur), le modèle peut reproduire (même de façon imparfaite) les données dans la glace.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

Les données dans la glace sont relativement bien représentées avec un écart entre modèle et mesures inférieur à 0.7%. A l'instar du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, le profil modélisé reproduit correctement la stabilisation du signal.

► Synthèse

A l'instar de NGRIP, le modèle parvient à reproduire le signal expérimental à la fois dans le névé et dans la glace, pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$. Le signal très dispersé sur l'azote intramoléculaire rend une modélisation difficile. Ainsi, si le modèle semble reproduire l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ dans le névé et la glace, il faut garder à l'esprit que les enveloppes des scénarii acceptés sont larges et que l'incertitude sur les mesures de ces deux isotopomères sont importantes, en particulier dans la glace. En conséquence, les scénarii atmosphériques alors générés devront être traités avec prudence.

✓ *Berkner Island – Profil jusqu'à 57 m*

▶ *Dans le névé*

De façon générale, dans le névé, les profils modélisés pour chaque isotopologue sont identiques aux profils modélisés dans le cas du profil expérimental complet de Berkner Island. Nous ne reviendrons alors pas sur la comparaison entre modèle et mesures.

Une différence apparaît cependant au fond du névé. Tandis que pour représenter le profil complet, le modèle doit marquer un changement de pente (autour de 63 m), l'absence des deux points à 58 et 59 m permet au modèle de construire un profil lisse jusqu'au dernier échantillon dans la glace.

▶ *Dans la glace*

De la même façon que dans le névé, les profils modélisés dans la glace sont très similaires à ceux obtenus à partir du profil expérimental complet, quelque soit l'isotopologue considéré.

▶ *Synthèse*

Si le modèle parvient à reproduire le signal isotopique dans le névé et la glace pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et le $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$, il est plus difficile de modéliser l'évolution du $^{15}\text{N}_2\text{O}$ et du $^{28}\text{N}_2\text{O}$. La même prudence que pour le profil complet est à observer quant à l'interprétation des scénarii atmosphériques générés pour ces deux isotopomères.

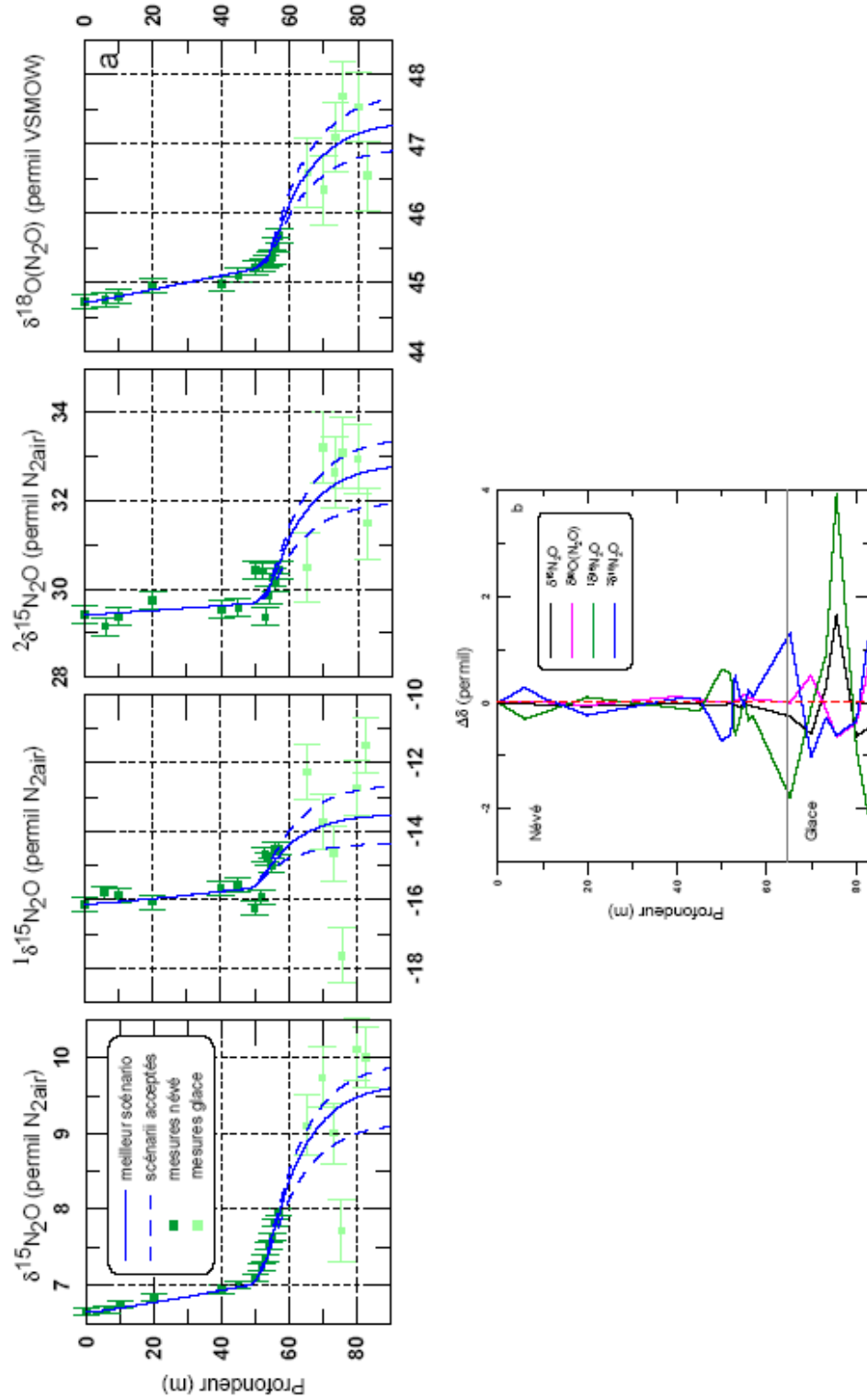


Figure IV-17 : Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$, $2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ dans le nêvé et la glace de Berkner Island (57 m) (a) et écart modèle / mesures (b).

IV-1-2-7 Evolution de la composition isotopique du N_2O dans l'atmosphère

La confrontation modèle / données, permet de valider un scénario capable de reproduire au mieux les données du névé ; ceci permet d'avoir accès *in fine*, via une autre sortie du modèle type Monte-Carlo, à un scénario d'évolution du $\delta^{13}CH_4$ dans l'atmosphère, au cours du temps. Les figures suivantes, présentant ces scénarii d'évolution, intègrent également une échelle de couleur, décrite dans le paragraphe II-2-6 et utilisée dans le cas de NGRIP.

Il est important de noter que la fonction permettant de définir l'échelle de couleur utilisée est applicable à la porosité ouverte et donc à l'air piégé dans le névé. Ainsi, cette fonction donne accès au pourcentage de contrainte des scénarii atmosphériques par l'air du névé. Elle n'est pas applicable à la porosité fermée et ne donne en aucun cas accès au pourcentage de contrainte des mêmes scénarii par l'air emprisonné dans la glace. Pour ce faire, il faudrait construire une fonction supplémentaire s'appliquant à la porosité fermée. Par manque de temps, nous n'avons pu construire ce type de fonction. Ainsi, la contrainte représentée par l'échelle de couleur dans la figure IV-23 n'est significative que pour l'air du névé, c'est-à-dire jusqu'en 1950 AD. L'écart-type sur l'âge du gaz dans la glace correspond, quant à lui, à la somme de l'âge moyen du gaz au fond du névé et du temps qui sépare la fermeture du 1^{er} pore de la fermeture du dernier pore. Nous pouvons alors avoir, dans la glace, la représentation suivante :

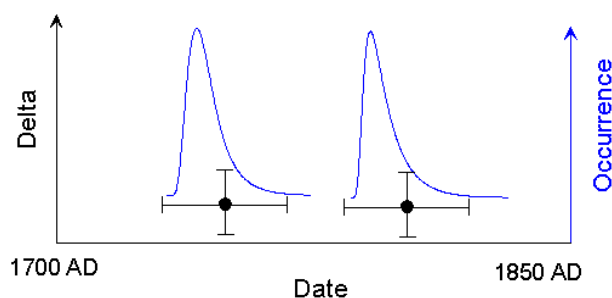
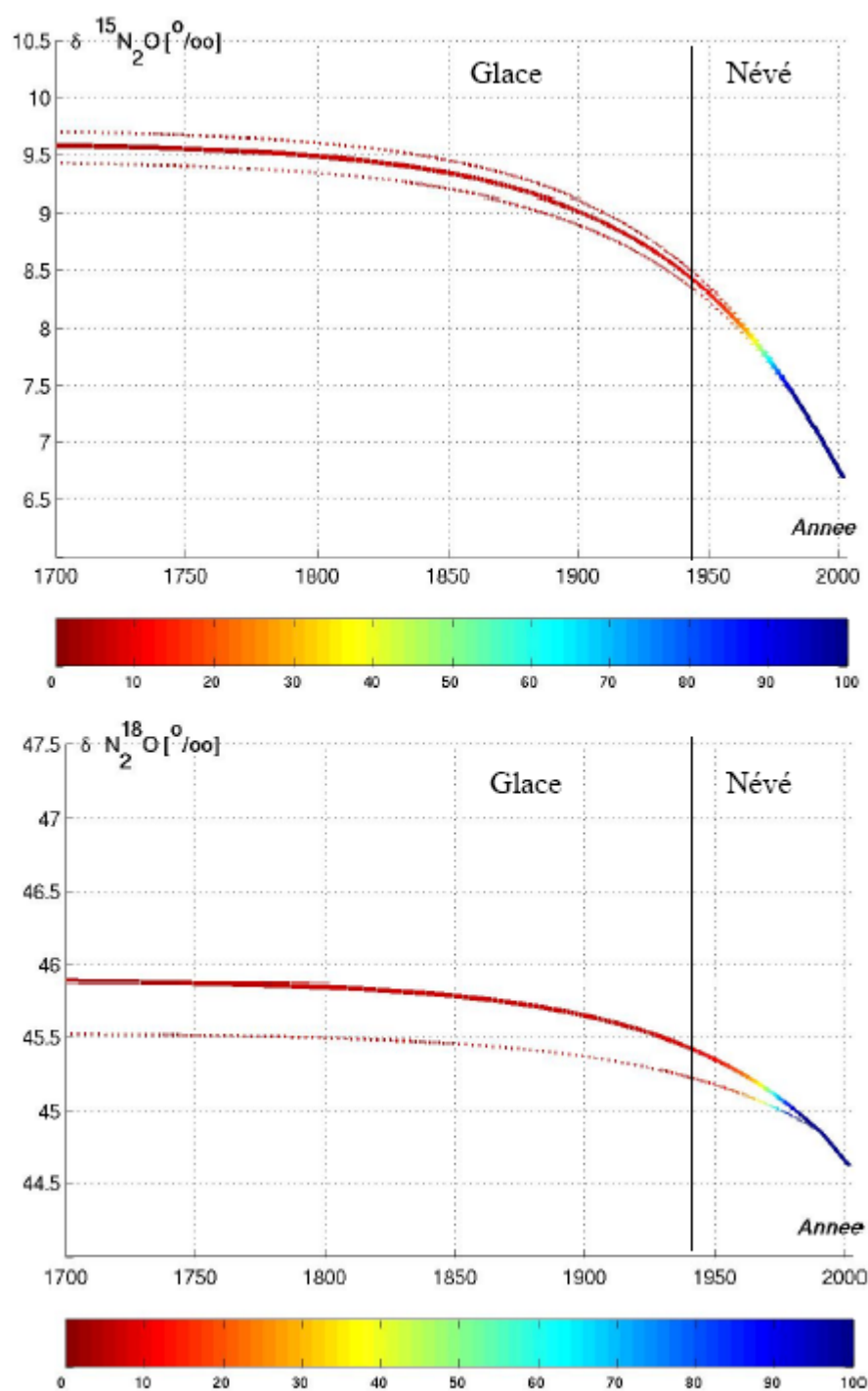


Figure IV-22 : Représentation de l'écart-type sur les mesures de la glace.

✓ NGRIP



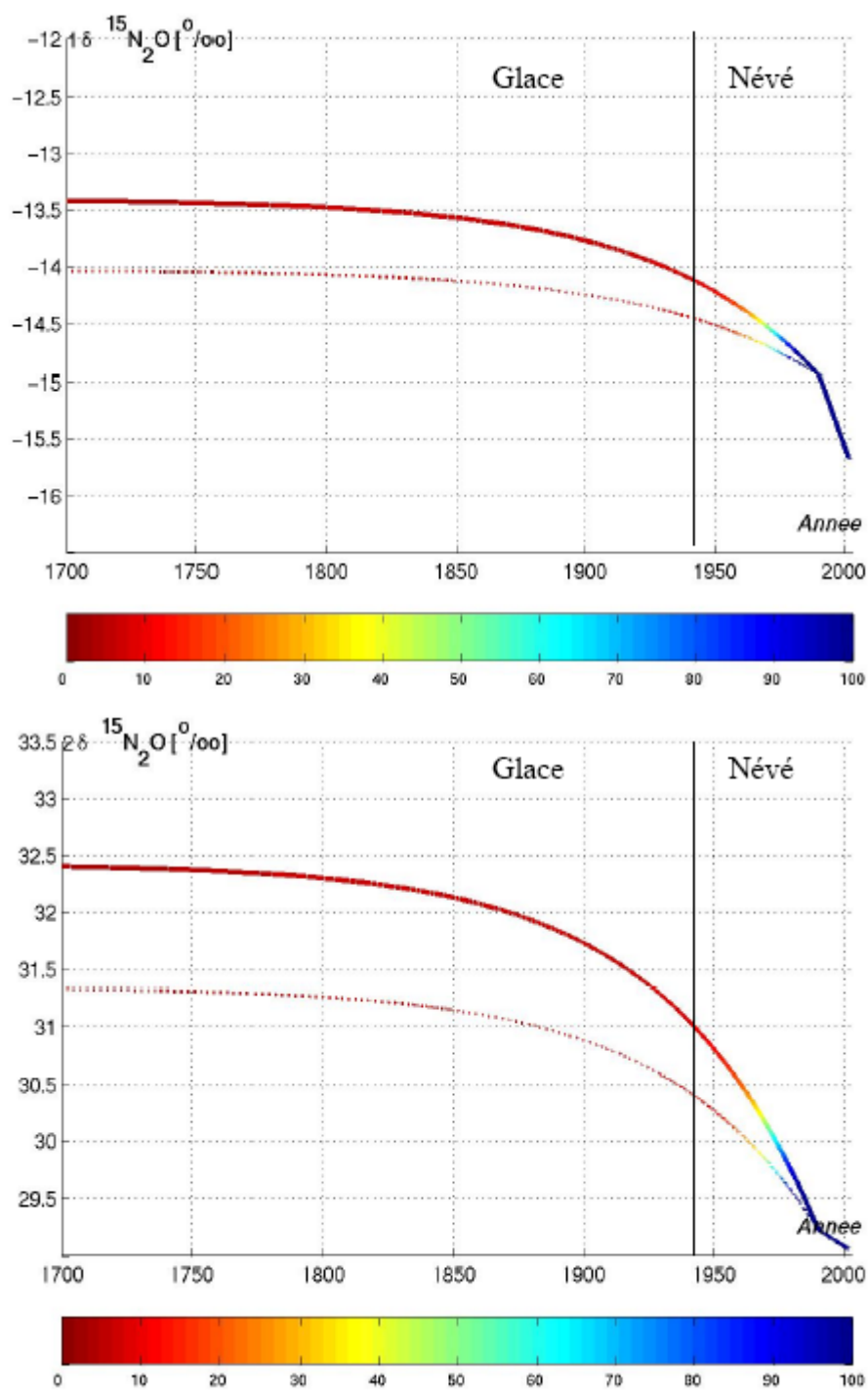


Figure IV-23 : Scénarii d'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère testés pour NGRIP

- Les courbes en pointillés représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- La courbe en trait plein représente le meilleur scénario généré par l'équation exponentielle
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Le meilleur scénario représentant l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ dans l'atmosphère conduit à un allègement du signal d'environ 3‰ de 1700 AD à nos jours. Si la période contrainte par le névé est considérée, il semble que l'évolution atmosphérique soit fiable à 50%, autour de 1970 AD. Ainsi, de 1970 AD à 2001 AD, le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ s'est allégé d'environ 1‰, ce qui représente une tendance de -0.037‰/an.

Remarque : Dans le cas du CH_4 , la fiabilité du scénario s'étend, à 50%, jusqu'en 1950 AD. Pourtant, l'âge du CH_4 et l'âge du N_2O au close-off sont très proches (58 et 60 ans respectivement). La différence de fiabilité des scénarii entre les deux gaz provient de la différence entre les profils de diffusivité ainsi qu'entre la distribution en âge de chacun des deux gaz. Cette remarque reste valable dans le cas de Berkner Island.

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

L'évolution atmosphérique du $\delta^{15}\text{N}$ en position terminale semble montrer un allègement du signal d'environ 2.3‰ de 1700 AD à 2001 AD. La tendance depuis les 30 dernières années est d'environ -0.04‰/an.

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Il semble que le $\delta^{15}\text{N}$ en position centrale se soit allégé d'environ 3.4‰ depuis les 300 dernières années. La tendance impliquée par le modèle est de l'ordre de -0.036‰/an depuis 1970 AD.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

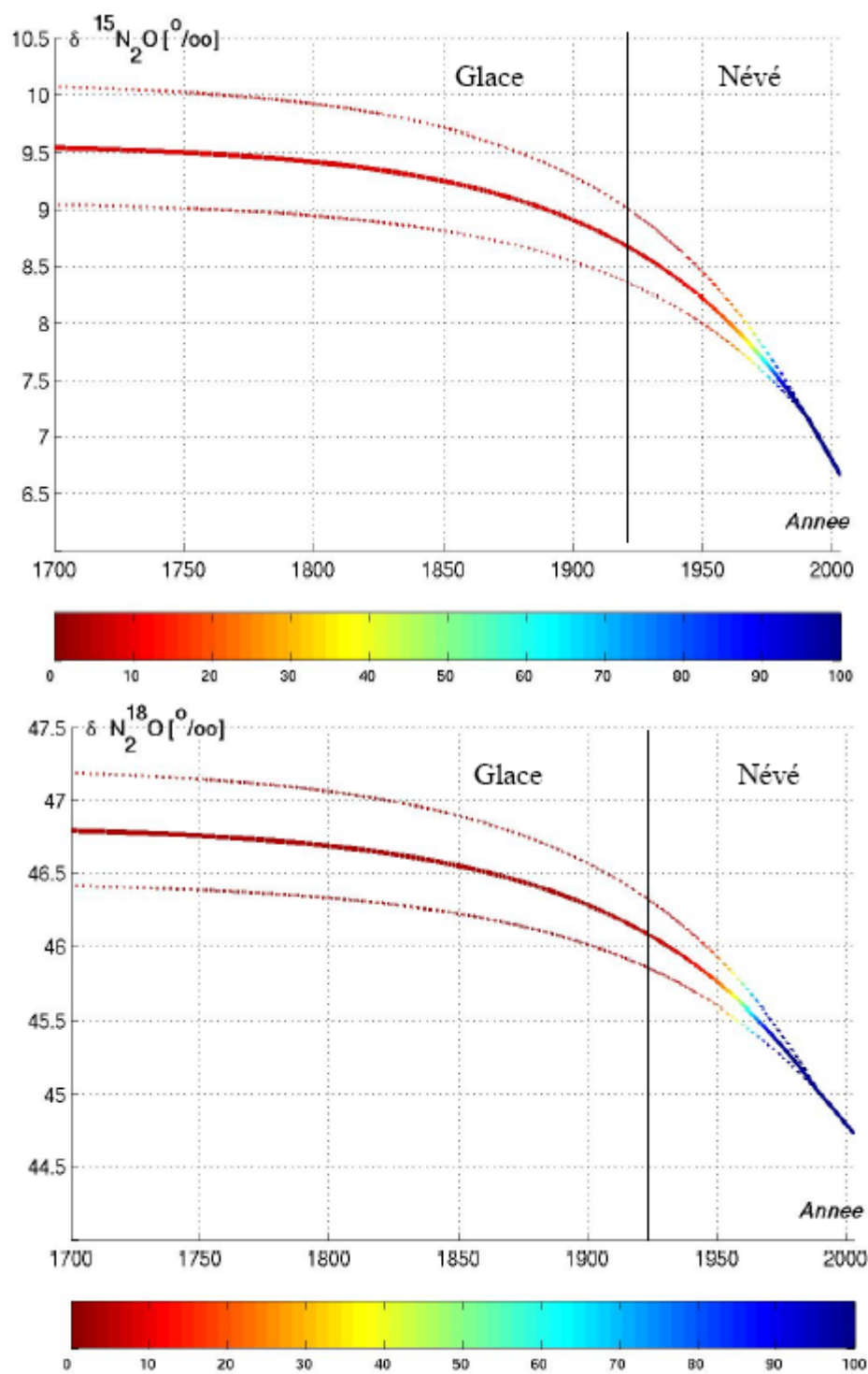
Finalement, le meilleur scénario représentant l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ dans l'atmosphère conduit à un allègement du signal d'environ 1.3‰ depuis 1700 AD jusqu'à nos jours. Si les 30 dernières années sont considérées, la tendance est de l'ordre de -0.016‰/an.

Synthèse

Ainsi, il semble que, durant les 300 dernières années, l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ moyen soit nettement plus influencée par l'appauvrissement de l'azote en position centrale que par celui de l'azote en position terminale. Toutefois, l'allègement observé sur le $\delta^{15}\text{N}$ moyen depuis les 3 dernières décennies, semble être distribué de façon équivalente entre les deux isotopomères,

^{15}N en positions centrale et terminale. D'autre part, il apparaît que l'amplitude de l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ est beaucoup moins importante que celle du $\delta^{15}\text{N}$, suggérant alors des mécanismes de fractionnement différents pour les deux isotopologues.

✓ *Berkner Island – Profil complet*



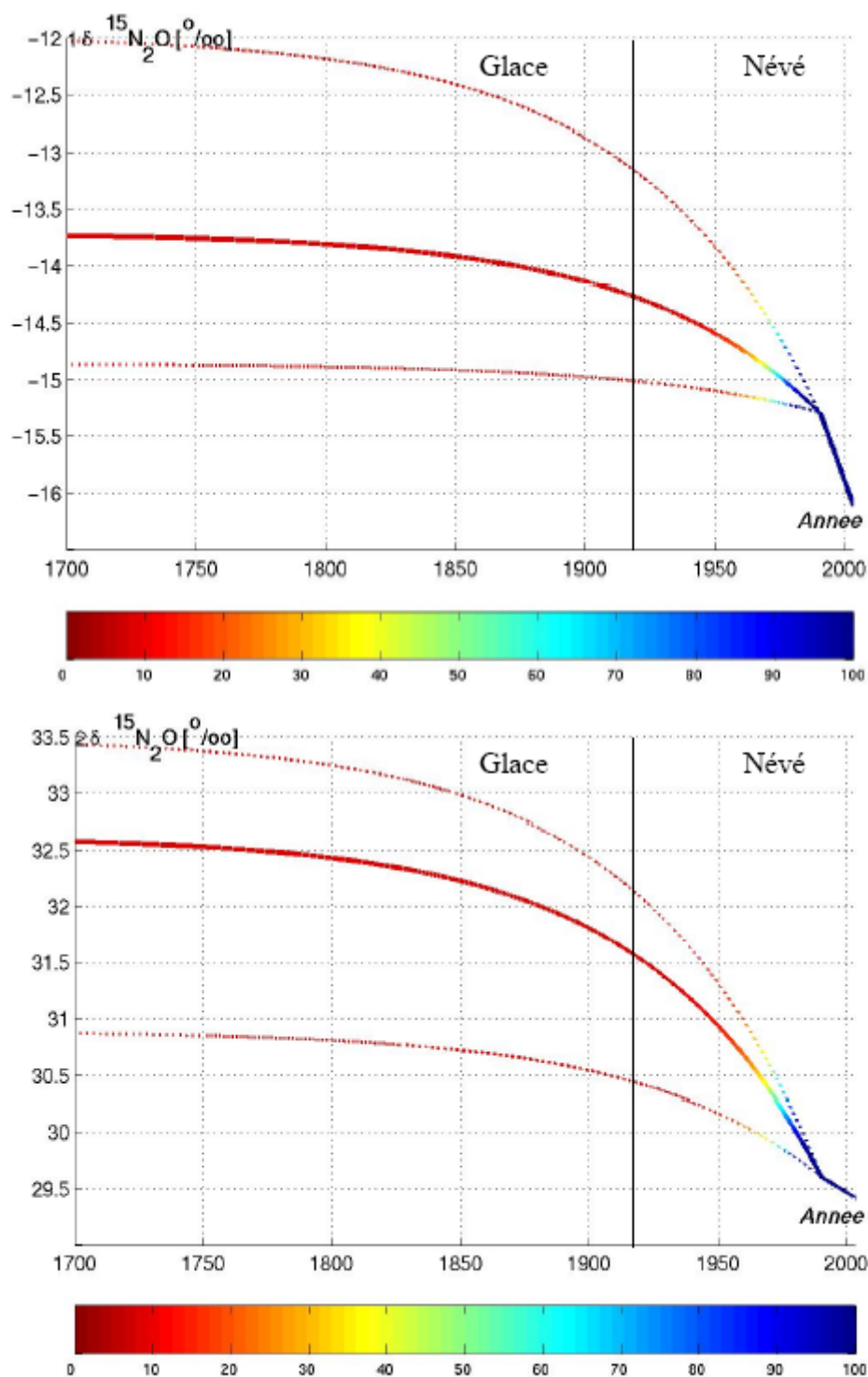


Figure IV-24 : Scénarii d'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island

- Les courbes en pointillés représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- La courbe en trait plein représente le meilleur scénario généré par l'équation exponentielle
- L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Le meilleur scénario représentant l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ dans l'atmosphère à Berkner Island conduit à un allègement du signal d'environ 3‰ de 1700 AD à 2003 AD (date du prélèvement). Ce scénario semble contraint à 50% par les données du névé jusqu'en 1970 AD environ. Ainsi, sur les 3 dernières décennies, le $\delta^{15}\text{N}$ atmosphérique a diminué d'environ 1‰, ce qui représente une évolution de -0.035‰/an.

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Il apparaît que le $^1\delta^{15}\text{N}$ montre un allègement d'environ 2.4‰ depuis 1700 AD. Depuis les 30 dernières années, il semble que ce signal ait diminué d'environ 1.2‰, soit -0.04‰/an.

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

L'allègement observé sur le $^2\delta^{15}\text{N}$ semble être d'environ 3‰/an depuis 1700 AD, tandis que depuis 1970 AD, la tendance sur ce signal se situe autour de -0.03‰/an.

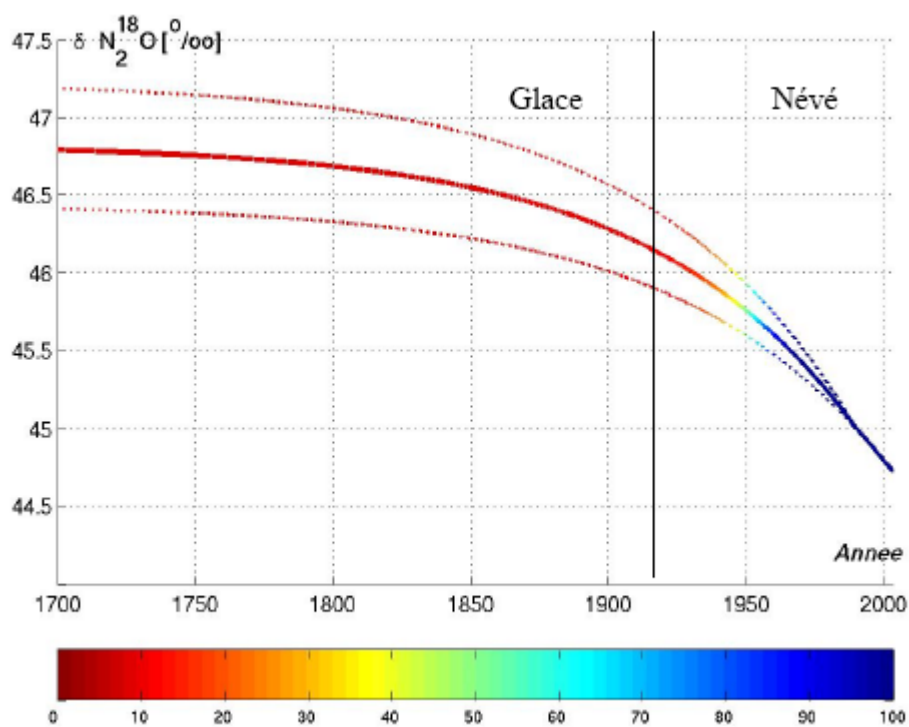
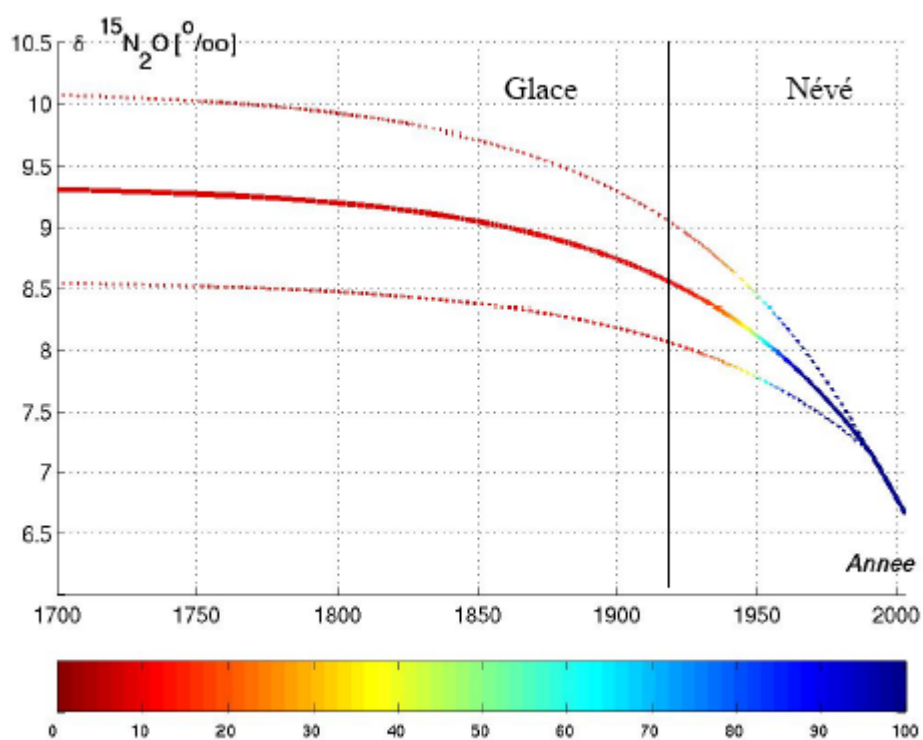
$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

Enfin, le meilleur scénario représentant l'évolution atmosphérique du $\delta^{18}\text{O}$ conduit à un allègement du signal d'environ 2‰, depuis 1700 AD. Sur les 30 dernières années, l'évolution de cet isotopologue est d'environ -0.02‰/an.

Synthèse

Ainsi, si nous considérons l'évolution de la composition isotopique du protoxyde d'azote depuis le début de l'ère pré-industrielle, nous pouvons constater que le signal observé sur le $\delta^{15}\text{N}$ moyen semble être réparti de façon équivalente entre les deux positions centrale et terminale. Il apparaît que ce signal est légèrement plus influencé par l'azote en position terminale, si nous considérons son évolution depuis les années 70. D'autre part, il semble que la variation du $\delta^{18}\text{O}$ soit de moindre amplitude par rapport à celle du $\delta^{15}\text{N}$, en particulier sur les 3 dernières décennies (deux fois moins importante).

✓ Berkner Island – Profil jusqu'à 57 m



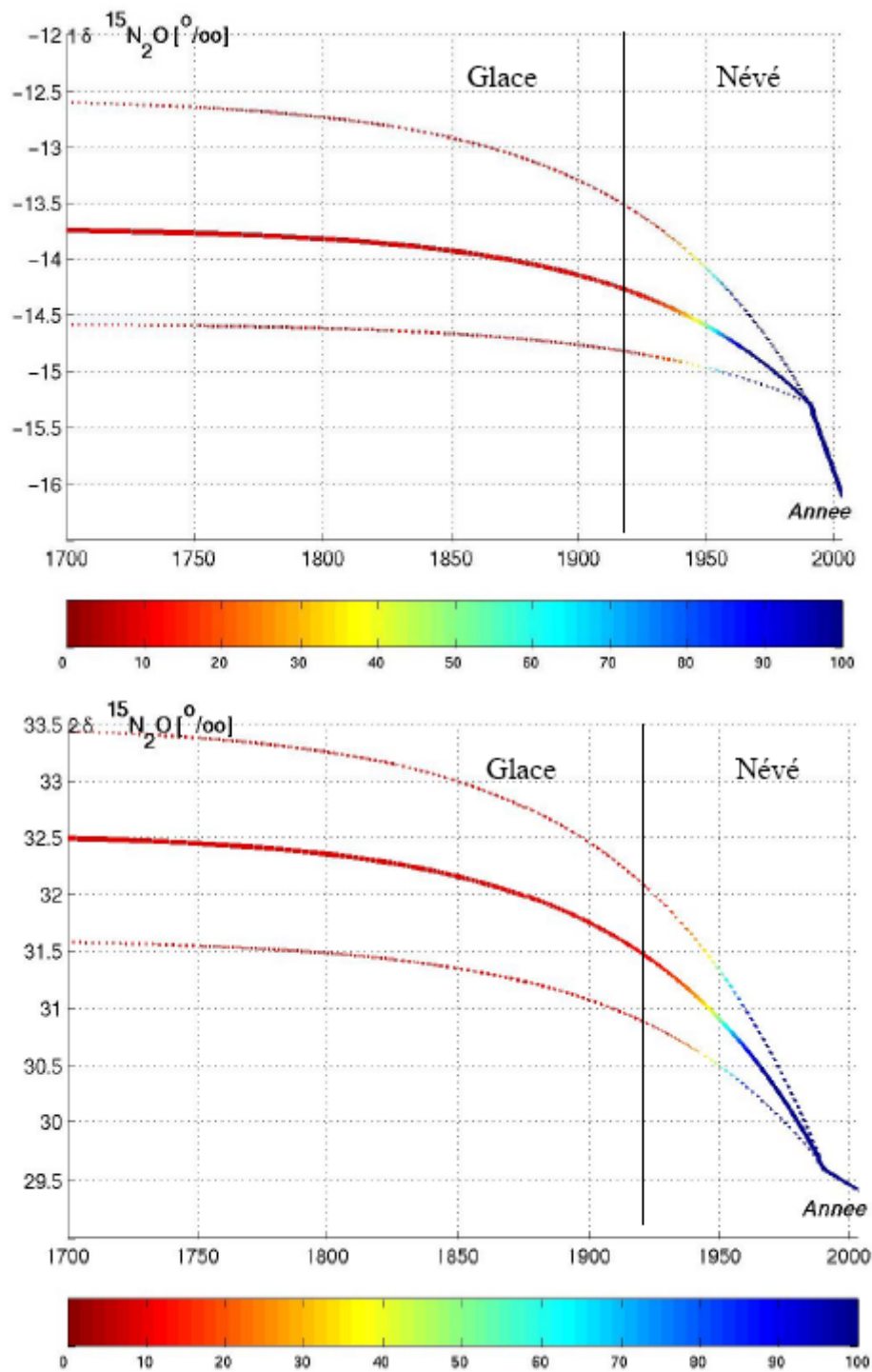


Figure IV-25 : Scénarii d'évolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère testés pour Berkner Island (-2 points)

- Les courbes en pointillés représentent l'enveloppe des scénarii acceptés
- La courbe en trait plein représente le meilleur scénario généré par l'équation exponentielle

L'échelle de couleur correspond au pourcentage de contrainte par le profil expérimental de $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans le névé

$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Le meilleur scénario représentant l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ dans l'atmosphère à Berkner Island conduit à un allègement du signal d'environ 2.7‰ sur les 300 dernières années. Ce scénario semble contraint à 50% par les données du névé jusqu'en 1960 AD environ et à environ 90% jusqu'en 1970 AD. Sur les 3 dernières décennies, le $\delta^{15}\text{N}$ atmosphérique a diminué d'environ 1‰, ce qui représente une évolution de -0.035‰/an.

$^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Le signal sur le $^1\delta^{15}\text{N}$ montre un allègement d'environ 2.4‰, depuis 1700 AD. Depuis les 30 dernières années, il semble que ce signal ait diminué d'environ -0.04‰/an.

$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$

Il apparaît que le $^2\delta^{15}\text{N}$ a diminué d'environ 3.1‰, sur les 300 dernières années, tandis que cet allègement est de l'ordre de -0.03‰/an sur les 30 dernières années.

$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$

Enfin, le meilleur scénario représentant l'évolution atmosphérique du $\delta^{18}\text{O}$ conduit à un allègement du signal d'environ 2‰, depuis 1700 AD. Depuis 1970 AD, la tendance sur le signal est d'environ -0.02‰/an.

Synthèse

Ainsi, il semble que l'évolution du $\delta^{15}\text{N}$ soit réparti de façon équilibrée entre les deux positions centrale et terminale du ^{15}N , que ce soit sur les 300 ou sur les 30 dernières années. Un allègement plus important sur les isotopes de l'azote que sur ceux de l'oxygène semble en outre se produire, de la même façon que sur le profil « complet ».

✓ *Résumé*

Les tendances modélisées pour les trois cas présentés (NGRIP, Berkner Island « complet », Berkner Island « -2 points ») sont regroupées dans le tableau IV-7.

	NGRIP (‰)	Berkner Island (‰)	Berkner Island –57 m (‰)
1700 AD			
$\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$	-3	-3	-2.7
$^1\delta^{15}\text{N}$	-2.3	-2.4	-2.4
$^2\delta^{15}\text{N}$	-3.4	-3	-3.1
$\delta^{18}\text{O}$	-1.3	-2	-2
	NGRIP (‰/an)	Berkner Island (‰/an)	Berkner Island –57 m (‰/an)
1970 AD			
$\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$	-0.035	-0.035	-0.035
$^1\delta^{15}\text{N}$	-0.04	-0.04	-0.04
$^2\delta^{15}\text{N}$	-0.036	-0.03	-0.03
$\delta^{18}\text{O}$	-0.016	-0.02	-0.02

Tableau IV-7: Tableau récapitulatif des tendances observées sur les signaux $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$, $^1\delta^{15}\text{N}$, $^2\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du N_2O à NGRIP et Berkner Island.

Bien que l'absence des deux derniers points du névé de Berkner Island conduise à des scénarii atmosphériques plus fiables, il apparaît clairement que la présence ou l'absence de ces points n'a pas d'influence sur l'évolution du signal isotopique du N_2O dans l'atmosphère.

Si, sur les 300 dernières années, l'allègement sur le $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ semble être réparti de façon équivalente entre le ^{15}N en position centrale et le ^{15}N en position terminale, il apparaît légèrement plus influencé par le ^{15}N en position terminale, sur les 30 dernières années. Toutefois, la différence entre les deux positions est faible, et, étant donné l'incertitude sur la mesure de l'azote intramoléculaire, cette observation est à considérer avec prudence.

D'autre part, que ce soit sur les 300 ou les 30 dernières années, si l'évolution du signal isotopique sur l'azote semble être très homogène d'un hémisphère à l'autre, il apparaît que l'évolution sur le $\delta^{18}\text{O}$ est plus faible à NGRIP (hémisphère nord) qu'à Berkner Island (hémisphère sud), en particulier depuis 1700 AD ; cette différence est moindre si l'évolution depuis 1970 AD est considérée. Cette observation doit être prise avec précaution, puisqu'il faut garder à l'esprit les nombreuses incertitudes liées à la détermination de l'évolution du signal isotopique du N_2O dans l'atmosphère (profils de diffusivité, incertitude sur les mesures, contraintes dans la glace, etc...).

Enfin, de façon générale, l'allègement observé sur les isotopes de l'oxygène est moins important que celui observé sur ceux de l'azote.

IV-2 Discussion

IV-2-1 Le méthane

IV-2-1-1 Synthèse des tendances obtenues

Les résultats décrits dans le paragraphe *IV-1-1* ont montré que, pour les deux sites d'étude, les données mesurées dans le névé contraignent à 50% environ, les scénarii atmosphériques générés par le modèle type Monte-Carlo, jusqu'en 1950 AD. Afin de nous situer dans la période de temps la plus fiable, nous focaliserons la comparaison des évolutions du $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ sur les 50 dernières années, entre les différents sites. Seul le site de Pôle Sud permet d'étendre les scénarii bien contraints jusqu'au début du 20^e siècle.

La mise en place de réseaux de surveillance n'ayant débuté qu'à la fin des années 70, l'accès à l'évolution de la composition isotopique du méthane au-delà de cette époque ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire de l'air piégé dans le névé des sites polaires. Or, jusqu'à présent, peu de sites ont donné lieu à ce type d'étude : Dôme C (75°S, 123°E), Queen Maud Land (70°S, 11°W), Pôle Sud ([Aballain, 2002] ; [Bräunlich et al., 2001] ; [Sowers et al, prochainement soumis]), et Law Dome (66°S, 110°E - [Etheridge et al., 1998a]) en Antarctique, Devon Island (75°N, 82°W) en Arctique [Aballain, 2002]. Néanmoins, la présence de couches de fusion sur ce dernier site rend particulièrement difficile l'exploitation des résultats (non-stationnarité de la structure du névé dans le temps) [Aballain, 2002].

Pour chacun des sites mentionnés ci-dessus, l'évolution de la composition isotopique du CH_4 dans l'atmosphère a été obtenue par l'intermédiaire du modèle type Monte-Carlo, utilisé dans ce travail. Ainsi, les divers scénarii atmosphériques représentant l'évolution du $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ ont tous été générés selon une méthode identique. La seule différence réside dans l'utilisation de la fonction exponentielle, absente des études précédentes. Le tableau *IV-8* regroupe les tendances observées sur le signal isotopique atmosphérique depuis 1950 AD.

Site	Date de prélèvement (AD)	Tendance (%/an)
Hémisphère Nord		
NGRIP	2001	0.007
Devon Island	1998	0.017
Hémisphère Sud		
Berkner Island	2003	0.004
Dôme C	1999	0.016
Queen Maud Land	1998	0.030
Pôle Sud	1995	0.024
Pôle Sud	2001	0.026

Tableau IV-8 : Tendances sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ calculées depuis 1950 AD. Les sites étudiés dans ce travail sont surlignés en jaune.

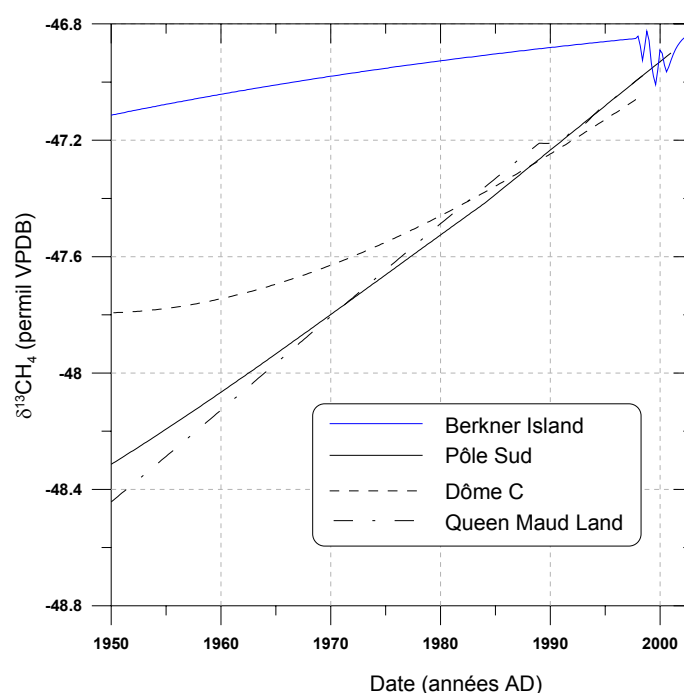


Figure IV-26 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère pour différents sites antarctiques sur les 50 dernières années

Plusieurs observations peuvent être faites :

- D'une part, l'évolution du $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_4)$ dans l'atmosphère à Berkner Island et NGRIP est de deux à cinq fois moins importante que celle obtenue dans les autres sites.
- D'autre part, il existe un décalage de 3 à 8 ans entre les différentes dates de prélèvements.

- Enfin, la tendance observée à Berkner Island est inférieure à celle déduite à NGRIP.

Quelles peuvent être les raisons d'une telle différence entre les sites étudiés et lequel représente le mieux l'évolution réelle du $\delta^{13}\text{CH}_4$ sur les 50 dernières années ?

IV-2-1-2 Modélisation

La diffusion des gaz lors de leur passage au sein du névé, dépend de la structure de celui-ci – structure caractérisée par la tortuosité. Or, le modèle utilisé dans la construction des scénarii atmosphériques repose essentiellement sur la détermination du profil de tortuosité puisque ce-dernier permet de prendre en compte les phénomènes de diffusion modifiant la composition du gaz. Dans le paragraphe *IV-1-1-3*, nous avons mis en exergue que l'erreur liée à la détermination de ce profil pouvait être répercutée et amplifiée sur les scénarii atmosphériques alors générés. Par exemple, les différences observées pour le rapport de mélange du CH_4 (paragraphe *IV-1-1-3*), entre le profil modélisé et le profil expérimental, sont d'environ 30 ppbv au fond du névé ; ces 30 ppbv peuvent représenter plusieurs années d'évolution du CH_4 . Ainsi, l'incertitude sur le profil de diffusivité pourrait-elle être à l'origine des différences observées entre les tendances obtenues.

✓ *Berkner Island*

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons procédé en deux étapes.

Dans un premier temps, les scénarii générés pour Dôme C et Queen Maud Land ont été prolongés jusqu'en 2003 AD puis introduit dans le modèle direct en utilisant les paramètres spécifiques au névé de Berkner Island. Partant d'un scénario isotopique dans l'atmosphère, nous aboutissons alors à un scénario isotopique dans le névé. Cette méthode permet ainsi de vérifier si l'évolution observée sur ces deux sites peut être compatible avec les paramètres utilisés à Berkner Island, en particulier, avec le profil de diffusivité. La prolongation des scénarii a été effectuée d'une part, en supposant le signal isotopique constant, d'autre part, en imposant une tendance de 0.06‰/an (*Sowers et al., prochainement soumis*) de 1998 AD à 2003 AD.

Dans un deuxième temps, une enveloppe sur le profil de tortuosité de Berkner Island a été déterminée. Le modèle type Monte-Carlo a alors été utilisé afin de déterminer les scénarii isotopiques atmosphériques propres à Berkner Island, à partir des profils de tortuosité minimale et maximale.

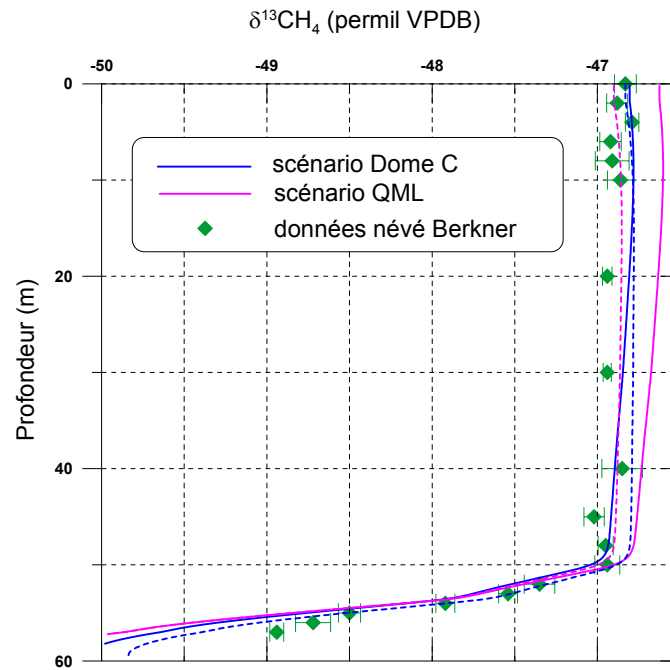


Figure IV-27 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island
 - trait plein : +0.06‰/an de 1998 AD à 2003 AD
 - trait pointillé : signal isotopique constant de 1998 AD à 2003 AD

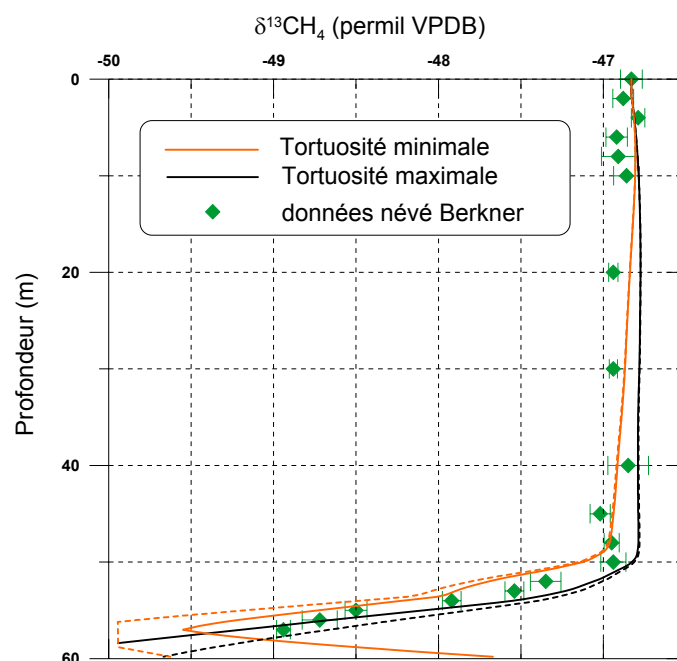


Figure IV-28 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de Berkner Island

- trait plein : polynôme
- trait pointillé : exponentielle

Signal constant de 1998 à 2003 AD (figure IV-27)

Le profil obtenu à partir du scénario atmosphérique de **Dôme C** a été augmenté de 0.25‰ afin de d'éliminer le décalage en surface avec les données expérimentales. Ce profil semble reproduire correctement les mesures dans le névé, en particulier le changement de pente et les points entre 50 et 55 m. Il indique ensuite un signal isotopique légèrement plus faible que les données.

Le scénario atmosphérique obtenu à **Queen Maud Land** paraît reproduire de façon plus correcte que le scénario précédent, les mesures entre 0 et 50 m. Cependant, il dessine ensuite un profil isotopique correspondant à la limite inférieure des points du névé.

Evolution du signal de 0.06‰/an de 1998 à 2003 AD (figure IV-27)

Le scénario atmosphérique obtenu à **Dôme C**, semble représenter correctement les données mesurées dans le névé, de la surface à environ 50 m. Il paraît ensuite reproduire la limite inférieure des points jusqu'à 55 m pour s'éloigner du profil expérimental à partir de 56 m.

Le scénario atmosphérique obtenu à **Queen Maud Land** implique un profil nettement plus lourd que le profil expérimental, de 0 à 50 m environ. En revanche, il reproduit correctement le changement de pente, puis devient similaire au profil « Dôme C » de 52 à 57 m.

Enveloppe de tortuosité (figure IV-28)

Le profil obtenu à partir de l'**enveloppe minimale** du profil de diffusivité (diffusivité la plus faible en fonction de la profondeur) parvient à reproduire le signal mesuré de 0 à 50 m environ. Toutefois, il dessine un changement de pente plus précoce que le signal expérimental puis est décalé vers le haut du névé, impliquant une composition isotopique nettement plus légère. Les profils modélisés *via* les équations polynomiale et exponentielle sont identiques depuis la surface jusqu'à 50 m. L'exponentielle conduit ensuite à un profil plus léger que le polynôme.

L'**enveloppe maximale** du profil de diffusivité (diffusivité la plus élevée en fonction de la profondeur) permet d'aboutir à un profil dans le névé, plus enrichi que le profil expérimental sur toute la profondeur. Néanmoins, la différence entre les deux profils diminue avec la profondeur et le modèle reproduit correctement le fond du névé, en particulier le point à 56 m. L'utilisation des fonctions exponentielle et polynomiale conduit à des profils identiques jusqu'au changement de pente, puis l'exponentielle implique un profil plus lourd que le polynôme.

La tendance, depuis 1950 AD, impliquée par l'utilisation du profil de tortuosité minimal est de l'ordre de -0.02‰/an et 0.005‰/an *via* le polynôme et l'exponentielle respectivement. Le profil de tortuosité maximal conduit à une tendance de l'ordre de 0.036‰/an et 0.009‰/an à partir du polynôme et de l'exponentielle respectivement.

En considérant le rapport de mélange du CH_4 dans le névé, l'utilisation de l'enveloppe de tortuosité conduit au profil suivant (figure IV-29) :

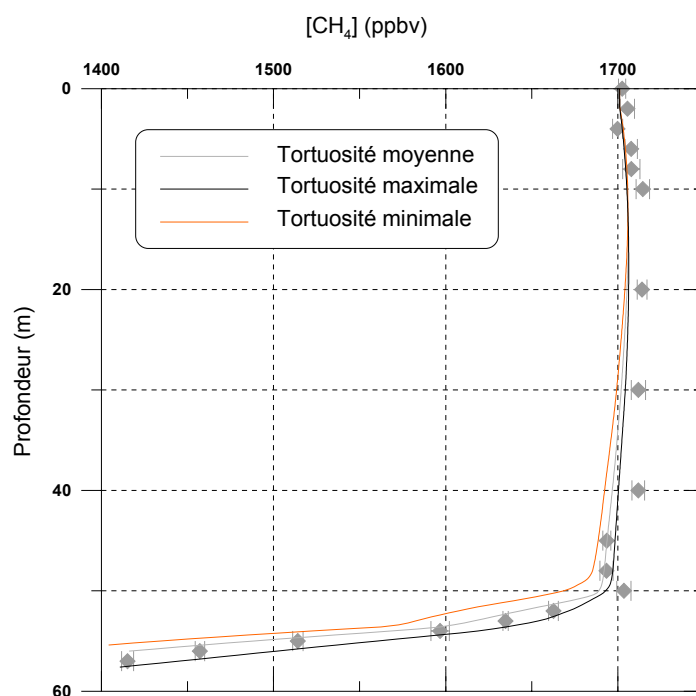


Figure IV-29 : Rapport de mélange du CH_4 dans le névé de Berkner Island – Profils expérimental et modélisés en utilisant les tortuosités moyenne, minimale et maximale.

A l'instar de sa composition isotopique, le rapport de mélange du CH_4 modélisé en utilisant la tortuosité minimale conduit à un profil moins concentré que le profil expérimental, tandis que la tortuosité maximale conduit à un profil modélisé plus proche des mesures jusqu'au changement de pente et légèrement plus concentré en-dessous de ce point. Les observations réalisées sur le signal isotopique sont valables sur le rapport de mélange, confirmant alors la validité du profil de tortuosité maximale.

Ainsi, plusieurs observations peuvent être faites :

- Il semble qu'un scénario atmosphérique dont la tendance est de 0.016 à 0.03%/an depuis les 50 dernières années puisse reproduire les données mesurées dans le névé de Berkner Island. Il serait alors possible d'observer une telle tendance en ce site. Cependant, il est important de noter le décalage entre le profil modélisé et le profil expérimental, au fond du névé (années 50-60), pouvant être répercuté et amplifié sur le signal atmosphérique.
- Bien que les deux types de prolongation permettent de représenter l'évolution du signal isotopique dans le névé, il apparaît qu'un signal constant depuis 1998 AD

reproduit de façon plus correcte les données expérimentales qu'une tendance de 0.06%/an sur cette période.

- Des différences importantes apparaissent entre les tendances générées par les trois profils de tortuosité utilisés, à savoir, les profils moyen, minimum et maximum. Suivant le profil utilisé, la tendance peut être doublée, se situant alors dans les valeurs obtenues sur les autres sites antarctiques étudiés. Cette observation confirme l'importance du profil de diffusivité dans la détermination de scénarii atmosphériques, ainsi que la complexité de la paramétrisation du névé.
- Des faibles différences entre les profils modélisés représentant l'évolution du signal isotopique dans le névé peuvent avoir un impact très important sur l'évolution de ce même signal dans l'atmosphère.

✓ *NGRIP*

Une méthode identique a été appliquée à NGRIP, en testant le scénario atmosphérique généré à Devon Island, dans le névé de NGRIP. Ce scénario montre une nette stabilisation de la composition isotopique du méthane depuis les années 90. Il a alors été prolongé de 1998 à 2001 AD en imposant un signal constant. Une évolution du signal isotopique de 0.017%/an dans l'atmosphère peut-elle reproduire l'évolution du signal isotopique dans le névé de NGRIP ?

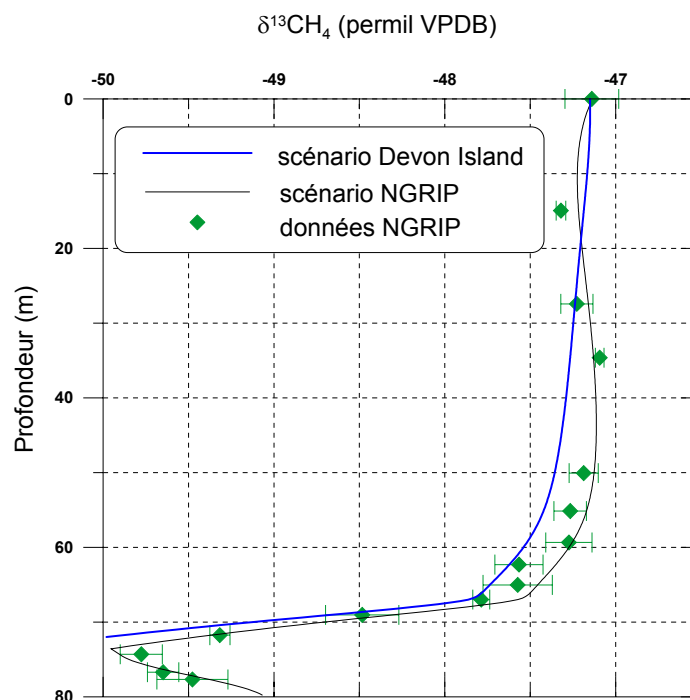


Figure IV-30 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans le névé de NGRIP

Le profil modélisé dans le névé de NGRIP à partir du signal atmosphérique obtenu à Devon Island a été corrigé de 0.35‰, de façon à supprimer le décalage avec la valeur de surface mesurée. Malgré cette correction, le profil obtenu conduit à une composition isotopique nettement plus légère que les données expérimentales, sur toute la profondeur du névé.

Ainsi, il semble que l'évolution déduite à Devon Island ne puisse en aucun cas reproduire le signal observé dans le névé de NGRIP. Dès lors, plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- L'évolution de la composition isotopique du méthane peut varier de façon importante (multipliée par 2) d'un site polaire de l'hémisphère nord à un autre ;
- La paramétrisation du névé de Devon Island, et en particulier le profil de diffusivité, a été faussée par les couches de fusion observées biaisant alors les scénarii atmosphériques générés ;
- La paramétrisation du névé de NGRIP est incorrecte ;

Il semble très peu probable que l'évolution de la composition isotopique du méthane puisse varier d'un facteur 2 en deux sites très proches géographiquement, permettant alors d'exclure la 1^{ère} hypothèse. [Aballain, 2002] a mis en évidence la difficulté d'interprétation des scénarii générés à Devon Island, du fait de la faible diffusivité effective observée, et par conséquent a souligné la prudence avec laquelle la tendance reconstruite devait être considérée. Cette observation pourrait confirmer la 2^e hypothèse, tandis qu'aucun phénomène ne semble justifier la dernière hypothèse.

IV-2-1-3 Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique de 1950 à 2003 AD

La figure IV-31 qui suit regroupe les scénarii atmosphériques d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère depuis 1900 AD, générés *via* le modèle type Monte-Carlo, pour des sites antarctiques. D'après l'échelle de couleur, ces scénarii sont fiables à plus de 50% à partir de 1950 AD, excepté à Queen Maud Land.

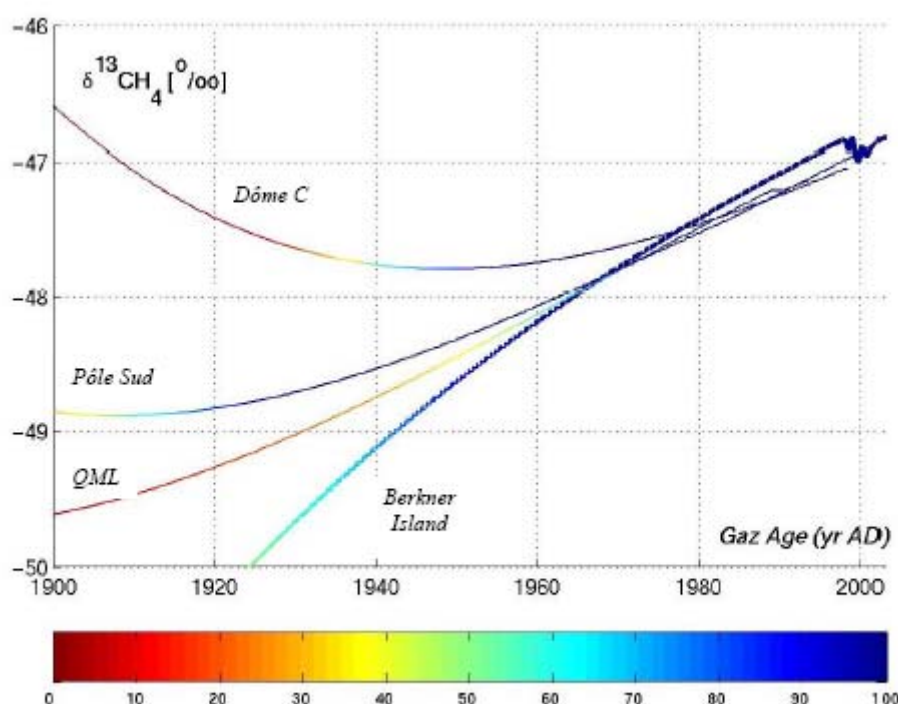


Figure IV-31 : Evolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère à Dôme C, Queen Maud Land (QML) et Pôle Sud (traits fins) et Berkner Island (tortuosité maximum – polynôme) (trait épais).

✓ De 1950 à 1998 AD

Le névé de Pôle Sud étant le névé le plus profond jusqu'alors étudié, il est également celui qui contient l'air le plus vieux ; cette caractéristique a pour conséquence d'impliquer une excellente contrainte sur les scénarii atmosphériques générés, à partir de 1950 AD (cf figure IV-31). La tendance déduite en ce site peut donc être considérée comme fiable. Cette évolution de l'ordre de 0.025‰/an est comparable aux tendances déduites à Dôme C, Queen Maud Land ou encore à Berkner Island, si la tortuosité maximum est utilisée.

De 1978 à 1995 AD, des mesures atmosphériques directes à Cape Grim (41°S, 144°E), Tasmanie ont permis de déduire une évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de l'ordre de 0.04‰/an (Etheridge et al., 1998). De 1990 AD à 1997 AD, Lassey et al. (2000) ont obtenu une tendance sur le signal isotopique de l'ordre de 0.03‰/an, par l'intermédiaire d'un modèle incluant des sources de méthane inchangées sur cette période. Ces tendances peuvent être comparées à celles obtenues à partir de l'air du névé.

En regroupant ces différentes informations, il apparaît qu'une évolution du signal isotopique du méthane atmosphérique dans l'**hémisphère sud** de l'ordre de 0.02 à 0.04‰/an se soit produite, de 1950 à 1998 AD.

Dans l'**hémisphère nord**, seuls les résultats obtenus par la modélisation à Devon Island et NGRIP, peuvent permettre de déduire des tendances sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$ depuis 1950 AD. Or, l'évolution du signal à Devon Island (0.017‰/an) semble être sujette à caution. Demeure alors la tendance déduite à NGRIP, de l'ordre de 0.007‰/an, sachant toute la prudence avec laquelle doit être considéré ce résultat.

✓ De 1998 à 2003 AD

Dans l'**hémisphère sud**, les mesures atmosphériques directes réalisées par la NOAA à Pôle Sud entre 1995 et 2003 AD semblent montrer un signal relativement stable pendant cette période, voire une tendance négative de 1998 à 2003 AD. En revanche, les prélèvements d'air réalisés à la surface du névé en 1995 AD et 2001 AD (Sowers et al., prochainement soumis) montrent une évolution du signal d'environ 0.06‰/an.

Les mesures atmosphériques directes réalisées par la NIWA (*Lowe, communication personnelle*) à Baring Head (41°S, 175°E), Nouvelle-Zélande et Scott Base (78°S, 167°E), Antarctique montrent une tendance de 0.01‰/an et 0.02‰/an de 1995 à 2001 AD respectivement ; cette tendance devient négative pour les deux sites de 1998 à 2001-2003 AD.

Ainsi, il semble que les mesures atmosphériques directes montrent une stabilisation du $\delta^{13}\text{CH}_4$ depuis 1998 AD, sur l'ensemble de l'hémisphère sud (excepté la bande intertropicale), tandis que la mesure ponctuelle de la composition isotopique du méthane à la surface du névé de Pôle Sud, à six années d'intervalle, conduit à alourdissement du signal. La divergence entre ces résultats pourrait provenir des difficultés liées aux mesures atmosphériques directes. Ces mesures réalisées sur de longues périodes nécessitent en effet une parfaite stabilité (ou une parfaite quantification des dérives) des standards utilisés et des protocoles analytiques. Dans notre cas, les prélèvements espacés de six ans ont été analysés à deux ans d'intervalle, ce qui réduit la contribution possible de dérives systématiques dans le système analytique. Dans un scénario idéal, les prélèvements d'air du névé espacés de plusieurs années pourraient être stockés pour analyse lors d'une séquence unique. Subsistent alors seulement les risques d'évolution du contenu des bouteilles lors du stockage, phénomène quantifiable plus aisément qu'une dérive des standards ou du protocole expérimental.

Dans l'**hémisphère nord**, des mesures directes atmosphériques de la NOAA (*Miller, communication personnelle*) à Alert (82°N, 62°W) et Point Barrow (71°N, 156°W) semblent montrer un signal isotopique relativement stable entre 1998 et 2003 AD. Cette stabilisation peut être considérée en accord avec l'évolution du signal déduite du scénario atmosphérique obtenu à NGRIP, puisque la tendance obtenue en ce dernier site est très faible.

✓ Synthèse

Les scénarii d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère obtenus en différents sites antarctiques et représentés dans la figure IV-31 ont été combinés afin de pouvoir déduire un meilleur scénario représentant l'évolution du signal isotopique atmosphérique dans l'hémisphère sud. Pour cela, nous avons considéré, en première approximation, que la distribution en âge utilisée pour la détermination de l'échelle de couleur est une gaussienne, dont l'équation est la suivante :

$$f_1(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \sigma_1} \exp\left(-\frac{(x - x_1)^2}{2\sigma_1^2}\right)$$

Avec, $f_1(x)$ la distribution en âge pour le site 1

x_1 , la composition isotopique du CH₄ sur le site 1 à la date t

σ_1 , la probabilité d'occurrence de la composition isotopique du CH₄ sur le site 1, à la date t

Afin d'obtenir le scénario le plus probable à partir des 4 scénarii utilisés, nous avons procédé de la façon suivante :

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2}}{\sqrt{n}}$$

Avec, x composition isotopique « moyenne »

σ la probabilité d'occurrence de la composition isotopique « moyenne » du CH₄

$n=4$ dans notre cas (4 sites)

Le scénario d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans l'atmosphère depuis 1900 AD, pour l'hémisphère sud est représenté sur la figure IV-32.

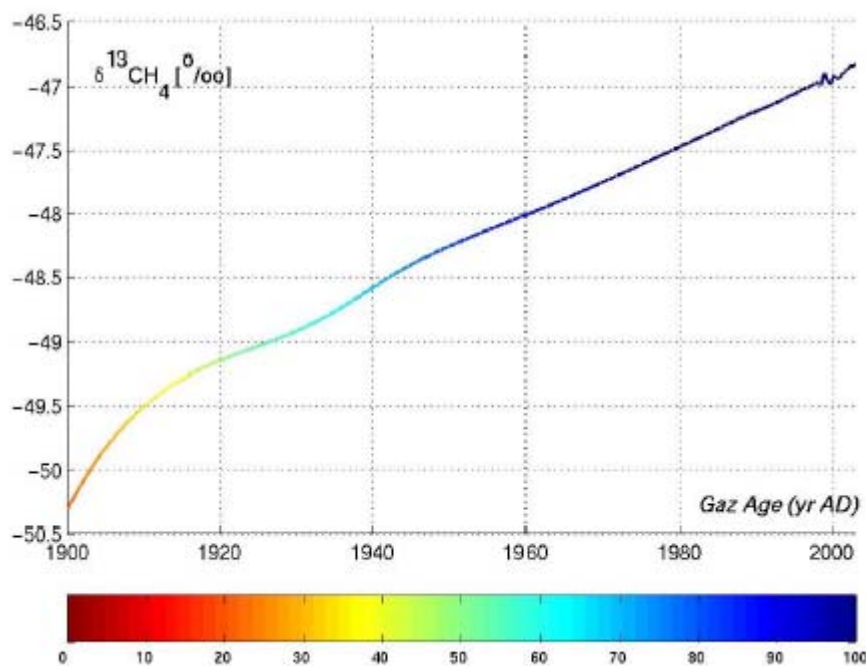


Figure IV-32 : Scénario d'évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique en Antarctique

Ce scénario semble particulièrement fiable depuis 1950 AD (contrainte autour de 80%). Ainsi, une évolution du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique, dans l'hémisphère sud de +0.03‰/an, sur les 50 dernières années peut être déduite.

Dans l'hémisphère nord, à NGRIP, la tendance observée depuis 1950 AD semble de moindre amplitude, et le signal semble se stabiliser depuis les années 90. Cependant, nous avons mis en exergue la prudence avec laquelle devaient être traités ces résultats, et il apparaît indispensable de d'étudier d'autres sites arctiques afin de pouvoir déduire des tendances plus fiables.

IV-2-1-4 Alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ atmosphérique

L'évolution de la composition isotopique du méthane dépend de l'évolution de ses sources et de ses puits. L'alourdissement du CH_4 peut alors être dû, à une augmentation des sources enrichies en ^{13}C , à une augmentation des puits impliquant un fort fractionnement cinétique, ou encore à une combinaison des deux possibilités.

Les sources enrichies en isotopes lourds sont les feux de biomasse et les combustibles fossiles, tandis que l'oxydation par le chlore représente le puits impliquant le plus fort enrichissement en ^{13}C .

✓ Feux de biomasse

Les feux de biomasse représentent la source de CH_4 la plus enrichie en isotopes lourds, et se produisent principalement dans la bande intertropicale, entre 20°N et 25°S [Hao and Liu, 1994]. Ils représenteraient 11% des émissions totales de CH_4 , soit environ $50 \text{ Tg}(\text{CH}_4).\text{an}^{-1}$ [Quay et al., 1991a]. Ils sont constitués d'une part naturelle et d'une part anthropique ; si la source naturelle est, selon tout vraisemblance, demeurée constante depuis le début de l'ère industrielle, la source anthropique n'a cessé d'augmenter, en lien avec l'augmentation de la population. A la fin des années 80, le taux annuel de déforestation aurait augmenté de 36% en Amérique tropicale, 12% en Afrique tropicale et 88% en Asie [FAO, 1993]. Ces changements pourraient avoir résulté en une augmentation de $300 \text{ Tg}.\text{an}^{-1}$ de biomasse brûlée aux tropiques [Hao et al., 1994], entraînant ainsi une augmentation des émissions en CH_4 . [Hao and Ward, 1993] ont suggéré que la quantité de CH_4 émis par les feux de biomasse pourrait avoir augmenté de 9% pendant les années 80.

En faisant appel à des modèles, [Kammen and Marino, 1993], [Lelieveld et al., 1998] et [Houweling et al., 2000] ont estimé les émissions de CH_4 dues aux feux de biomasse de l'ordre de $10 \text{ Tg}(\text{CH}_4).\text{an}^{-1}$, au milieu du 19^e siècle. En utilisant la base de données EDGAR HYDE (Emission Data for Global Atmospheric Research – Hundred Year Database for Integrated Environmental Assessments), [Van Aardenne et al., 2001] ont estimé ces émissions à environ $7 \text{ Tg}(\text{CH}_4).\text{an}^{-1}$ à la fin du 19^e siècle. Les estimations pour la période actuelle sont très variables, entre $55 \text{ Tg}(\text{CH}_4).\text{an}^{-1}$ [Fung et al., 1991] et $30 \text{ Tg}(\text{CH}_4).\text{an}^{-1}$ [Van Aardenne et al., 2001]. L'incertitude sur le bilan des feux de biomasse est relativement importante et il est alors difficile d'établir un bilan fiable. Il apparaît cependant de façon évidente que la quantité de CH_4 émis par les feux de biomasse, et donc enrichi en isotopes lourds, a considérablement augmenté depuis le début de l'ère pré-industrielle. Ce phénomène a alors pu participer, *in fine*, à l'alourdissement du CH_4 atmosphérique.

✓ Production de combustibles fossiles

Les combustibles fossiles qui produisent du CH₄ enrichi en isotopes lourds par rapport à la source moyenne, incluent la production et la consommation de gaz naturel ainsi que les mines de charbon. Le gaz naturel étant constitué à 90% environ de CH₄, toute fuite pendant la production, la consommation, la distribution ou le stockage du gaz peut être une source significative de CH₄ dans l'atmosphère. Le gaz issu des mines de charbon est constitué à 95% de CH₄ ; la quantité de CH₄ augmentant avec la profondeur des dépôts, les émissions dues au charbon de surface sont plus faibles ([Fung et al., 1991] ; [Lelieveld et al., 1998]).

En lien avec l'essor de l'industrie (puis indirectement avec l'utilisation du pétrole), il semble que les émissions de CH₄ liées à ces sources, aient été multipliées par 8 environ depuis la fin du 19^e siècle ([Van Aardenne et al., 2001] – EDGAR). L'augmentation des émissions s'est accélérée dans les années 70, avec un taux de croissance de 1970 à 1990 AD de l'ordre de 3%/an et se situait autour de 100 Tg(CH₄).an⁻¹ en 1990 AD ; depuis les années 90, ces émissions semblent décroître ([Van Aardenne et al., 2001] – EDGAR). Ainsi, l'accroissement considérable de cette source enrichie en isotopes lourds a pu intervenir dans l'alourdissement du CH₄ atmosphérique.

✓ Chlore stratosphérique

Les atomes de chlore participent à l'oxydation du méthane principalement dans la stratosphère (cf chapitre I) et représentent jusqu'à 15% des puits du CH₄ stratosphérique [Sugawara and al., 1997]. Le KIE de la réaction entre les deux composés, de l'ordre de 1.0621 [Tyler et al., 2000] implique donc un fort enrichissement en ¹³C. Un flux de ce CH₄ enrichi en ¹³C, aussi minime soit-il, depuis la stratosphère en direction de la troposphère pourrait influencer le δ¹³CH₄ troposphérique. Selon les modèles actuels, ce transport, dépendant fortement de la saison, de la latitude et de la direction du vent, enrichit le CH₄ troposphérique de 0.2 à 1.0‰ ([Gupta et al., 1996] ; [McCarthy et al., 2001] ; [Wang et al., 2002]).[Allan et al., 2001] ont émis la possibilité que, dans la bande extratropicale de

l'hémisphère sud, environ 5% du CH₄ troposphérique pourrait provenir d'échange stratosphérique.

L'augmentation du Cl dans la stratosphère est liée à l'augmentation des émissions anthropiques de CFCs et de composés organo-chlorés comme le CH₃Cl. En utilisant un modèle 2D atmosphérique depuis la surface jusqu'à 24.5 km d'altitude, [Gupta *et al.*, 1996] concluent que l'augmentation du Cl depuis le siècle dernier pourrait avoir conduit à une augmentation du $\delta^{13}\text{CH}_4$ en surface de 0.7‰, en supposant que les concentrations antérieures à 1930 AD étaient égales à 20% des niveaux actuels (et dues au CH₃Cl naturel). La majorité de cet enrichissement se serait produite au cours des années 70 et 80, période pendant laquelle l'apport de Cl dans la stratosphère à travers les CFCs a augmenté de façon significative. En utilisant également un modèle 2D, [Wang *et al.*, 2002] estiment l'enrichissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de 0.18 à 0.54‰.

✓ *Chlore dans la couche limite marine*

L'enrichissement en ¹³C du méthane peut également avoir lieu dans la troposphère, lors de son oxydation par les radicaux Cl au niveau de la couche limite marine (MBL - Marine Boundary Layer). En effet, des mesures dans cette couche ont mis en évidence une chimie hétérogène pouvant conduire à une concentration en Cl radicalaire non négligeable, fortement variable à la fois dans l'espace et dans le temps. Les composés mis en jeu pourraient être, entre autres, les aérosols sulfatés, les aérosols des sels marins (NaCl), le C₂Cl₄ ([Lowe *et al.*, 1999] ; [Singh *et al.*, 1996 (a)]). La concentration en Cl a été estimée entre 10² et 10⁵ atomes.cm⁻³ ([Singh *et al.*, 1996 (b); Singh *et al.*, 1996 (a)] ; [Wingenter *et al.*, 1996] ; [McCarthy *et al.*, 2001] ; [Allan *et al.*, 2001] ; [Lowe *et al.*, 1999]) ; les radicaux Cl représenteraient un puits du CH₄ de l'ordre de 5 Tg.an⁻¹ et le KIE de la réaction pourrait être de l'ordre de 1.013 [Allan *et al.*, 2001]. Il semble que le précurseur des radicaux Cl s'accumule durant la nuit et soit ensuite photolysé rapidement dès l'apparition du jour, impliquant une concentration plus importante en Cl durant les premières heures de la journée ([Wingenter *et al.*, 1996] ; [Singh *et al.*, 1996 (b)]). D'autre part, la concentration en radicaux Cl suivrait un cycle saisonnier, identique à celui des radicaux OH [Allan *et al.*, 2001].

Le C_2Cl_4 , précédemment mentionné comme source éventuelle de chlore radicalaire ([Singh *et al.*, 1996 (a)]), est un polluant chimique anthropique. A cause de son temps de vie de l'ordre de 0.3 ans, seulement 1% atteint la stratosphère. Ainsi, dans la troposphère, l'augmentation de sa production pourrait avoir entraîné une augmentation de la concentration en radicaux Cl. L'accroissement de l'oxydation du CH_4 par ces radicaux pourrait avoir introduit un enrichissement supplémentaire en ^{13}C .

✓ Synthèse

L'alourdissement du $\delta^{13}CH_4$ dans l'atmosphère depuis les 50 dernières années pourraient donc être dû à une augmentation des émissions de CH_4 des sources enrichies en isotopes lourds, ainsi qu'à une augmentation d'un de ses puits, le chlore. Ces tendances peuvent être aisément expliquées par l'apport anthropique.

Les résultats obtenus dans cette étude grâce aux données disponibles montrent un alourdissement du $^{13}C-CH_4$ plus important dans l'hémisphère sud que dans l'hémisphère nord. Les feux de biomasse contribuent principalement à la composition isotopique dans l'hémisphère sud, ce qui pourrait expliquer l'enrichissement du signal isotopique plus important dans cet hémisphère.

Les émissions dues aux combustibles fossiles sont concentrées dans l'hémisphère nord. Cependant, leur signature isotopique est plus légère que celle des feux de biomasse ; leur influence sur la signature atmosphérique pourrait alors être de moindre amplitude. D'autre part, depuis les années 90, il semble que les émissions de CH_4 au nord de $50^\circ N$ ait diminué de 10 Tg environ. Cette évolution pourrait être due à une réduction de la production des combustibles fossiles, en particulier des exploitations de gaz après la chute de l'Union Soviétique [Dlugokencky *et al.*, 2003]. Sur les années récentes, cette diminution a pu avoir un effet sur la signature isotopique de la source moyenne, tendant à se stabiliser d'après nos mesures.

Il est plus difficile d'expliquer cette différence inter-hémisphérique par l'augmentation du chlore dans l'atmosphère ; en effet, le manque de données et d'études sur le bilan de ce composé entraîne des incertitudes importantes sur l'influence qu'il peut avoir sur la signature isotopique du CH_4 atmosphérique.

En l'absence de données supplémentaires permettant de reconstruire l'évolution du signal isotopique du CH₄ dans l'hémisphère nord, et donnant accès à un bilan précis des sources et des puits du CH₄, seules des hypothèses tentant d'expliquer l'évolution observée peuvent être faites.

IV-2-1-5 Perspectives

✓ Mesure du ¹⁴CH₄

La mesure du ¹⁴C permet de distinguer les sources fossiles des sources modernes du CH₄. Le ¹⁴C a été introduit en quantité importante dans l'atmosphère par les essais nucléaires, entrepris dans les années 50. Les installations nucléaires contribuent également de façon non négligeable au bilan atmosphérique de ¹⁴CH₄, *via* les réacteurs à eau pressurisée. L'unique source de CH₄ exempte de ¹⁴C est donc constituée des combustibles fossiles. Toutes les autres sources ont une quantité de ¹⁴C relativement similaires, de l'ordre de 120 pMC (pourcentage Carbone Moderne) ([Wahlen *et al.*, 1989] ; [Quay *et al.*, 1991a]). La quantité totale de combustibles fossiles (comme source de CH₄) peut alors être calculée à partir des mesures de ¹⁴CH₄ global. Des estimations ont reporté que les émissions de CH₄ dues aux combustibles fossiles représentent de 16±12% [Quay *et al.*, 1991a] à 21±4% ([Wahlen *et al.*, 1989] ; [Manning *et al.*, 1990]) de la source totale.

Si les mesures du ¹⁴CH₄ sont possibles sur l'air actuel, elles n'ont encore jamais été réalisées sur l'air plus ancien, piégé dans le névé, à cause de la très faible abondance de cet isotope et de la quantité d'air nécessaire à son analyse (environ 100 l). Si elles sont un jour possibles, ces mesures permettraient de contraindre la contribution des dégazages naturels de réservoirs de gaz et de charbon au bilan naturel du méthane.

✓ *Mesure du $\delta\text{CH}_3\text{D}$*

Des mesures du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ en fonction de la composition isotopique de l'eau des marais suggèrent qu'environ la moitié de la variabilité du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ peut s'expliquer par celle du $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O})$ [Waldron *et al.*, 1999]. Ainsi la mesure du $\delta\text{CH}_3\text{D}$ dans l'atmosphère pourrait aider à différencier les marais tropicaux des marais boréaux. D'autre part, la réaction du CH_4 avec le chlore implique un fractionnement important sur les isotopes de l'hydrogène. Le KIE de la réaction, qui augmente lorsque la température diminue, se situe entre 1.47 et 1.70 ([Tyler *et al.*, 2000] ; [Saueressig *et al.*, 1996]). Or, l'augmentation de Cl dans l'atmosphère pourrait expliquer en partie l'enrichissement en $^{13}\text{CH}_4$ au cours du temps (cf paragraphe précédent). Mesurer l'évolution du $\delta\text{CH}_3\text{D}$, tout en tenant compte du temps d'équilibre des isotopes dans l'atmosphère, pourrait alors confirmer ou infirmer l'influence du Cl dans l'enrichissement isotopique du CH_4 atmosphérique.

Des mesures de $\delta\text{CH}_3\text{D}$ ont été réalisées sur l'air des névés de Dôme C et Queen Maud Land [Bräunlich *et al.*, 2001a]. Les tendances reconstruites montrent une diminution du signal de 1950 à 1975 AD, puis un alourdissement de $0.55 \pm 0.05\text{‰/an}$ sur les deux dernières décennies ; la valeur minimum du δD refléterait le déséquilibre entre le méthane atmosphérique et ses sources et puits lorsque le taux d'évolution du CH_4 dans l'atmosphère change. Multiplier ces mesures sur l'air du névé et de la glace permettrait de comparer l'évolution à long terme, de ce signal isotopique en différents sites arctiques ou antarctiques, et apporterait une nouvelle contrainte au bilan du méthane.

✓ *Mesure du monoxyde de carbone et de ses isotopes*

La chimie atmosphérique du CO et celle du CH_4 sont étroitement liées puisque le second gaz est une source du premier (cf chapitre I). Connaître l'évolution du rapport de mélange du CO et de ses isotopes dans le temps peut apporter une information supplémentaire à celle du CH_4 , et réciproquement. D'autre part, les feux de biomasse représentent une source commune à ces deux gaz. Nous avons vu que l'augmentation de cette source enrichie en isotopes lourds, depuis la période pré-industrielle pourrait participer à l'enrichissement du

CH₄. En mesurant la composition isotopique du CO, une nouvelle information sur les feux de biomasse pourrait être obtenue et pourrait ainsi contraindre son évolution.

Jusqu'à présent, seuls les travaux de ([Haan et al., 1996] ;[Haan and Raynaud, 1998]) ont reporté l'évolution du rapport de mélange du CO depuis les 1000 dernières années. Aucune étude portant sur l'évolution à long terme de sa composition isotopique n'a encore été publiée. Quant aux mesures des isotopes du CO sur la période récente, notre travail a permis d'établir les bases analytiques nécessaires. Mais la mise au point est encore à étendre avant qu'une application sur la glace pré-industrielle puisse voir le jour.

IV-2-2 Le protoxyde d'azote

IV-2-2-1 Synthèse des tendances obtenues

L'extraction du protoxyde d'azote de la glace a donné accès à la période pré-industrielle, tandis que l'analyse de l'air interstitiel du névé a permis de déduire l'évolution du signal isotopique du gaz depuis 1970 AD environ (contrainte entre 50 et 80% selon le névé étudié).

Quelques études précédentes ont reporté l'évolution de la composition isotopique du N₂O au cours du temps. Certaines se sont appuyées sur l'analyse de l'air du névé ([Röckmann et al., 2003(b)] ; [Sowers et al., 2002b]) et de la glace ([Sowers et al., 2002b], [Sowers et al., 2003] ; [Sowers, 2001]), tandis que d'autres ont fait appel à des modèles [Rahn and Wahlen, 2000]. Une surveillance atmosphérique a été mise en place à Neumayer (70°S, 8°W), Antarctique, par l'Université de Heidelberg, depuis 1990 AD, donnant accès à l'évolution récente du signal isotopique du N₂O (Röckmann et Levin, en préparation).

Les tendances déduites de ces différentes études sont regroupées dans le tableau IV-9.

	NGRIP	Berkner Island	Dôme C ^a	Queen Maud Land ^a	Pôle Sud ^b	GISPII ^b	Tropo. ^c	Neumayer ^d
$\delta_{\text{présent}} - \delta_{\text{préindus}}$ (‰)								
$\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$	-3.0	-3.0	-2.0	-2.0	/	-1.9	-1.6 à -1.9	/
$^1\delta^{15}\text{N}$	-2.3	-2.4	-1.8	-1.8	/	/	/	/
$^2\delta^{15}\text{N}$	-3.4	-3.1	-2.2	-2.2	/	/	/	/
$\delta^{18}\text{O}$	-1.3	-2	-1.2	-1.2	/	-2.9	-1.8 à -2.4	/
Tendance récente (‰/an)								
$\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$	-0.035	-0.035	-0.041	-0.041	-0.017*	/	-0.028 à -0.03	-0.040 [†]
$^1\delta^{15}\text{N}$	-0.040	-0.040	-0.038	-0.038	/	/	/	-0.064 [†]
$^2\delta^{15}\text{N}$	-0.036	-0.030	-0.046	-0.046	/	/	/	-0.014 [†]
$\delta^{18}\text{O}$	-0.016	-0.020	-0.025	-0.025	-0.009*	/	-0.023 à -0.036	-0.021 [†]

Tableau IV-9 : Evolution de la composition isotopique du N₂O au cours du temps. Les résultats obtenus dans cette étude sont surlignés en jaune. Tendances récentes : depuis 1970AD pour les valeurs sans symbole.

a : [Röckmann *et al.*, 2003(b)]

b : [Sowers *et al.*, 2002b]

c : [Rahn and Wahlen, 2000]

d : Röckmann et Levin, en préparation

*: Tendance depuis 1900 AD

†: Tendance depuis 1990 AD

Tropo : la limite inférieure correspond à un signal océanique appauvri ; la limite supérieure correspond à un signal océanique enrichi.

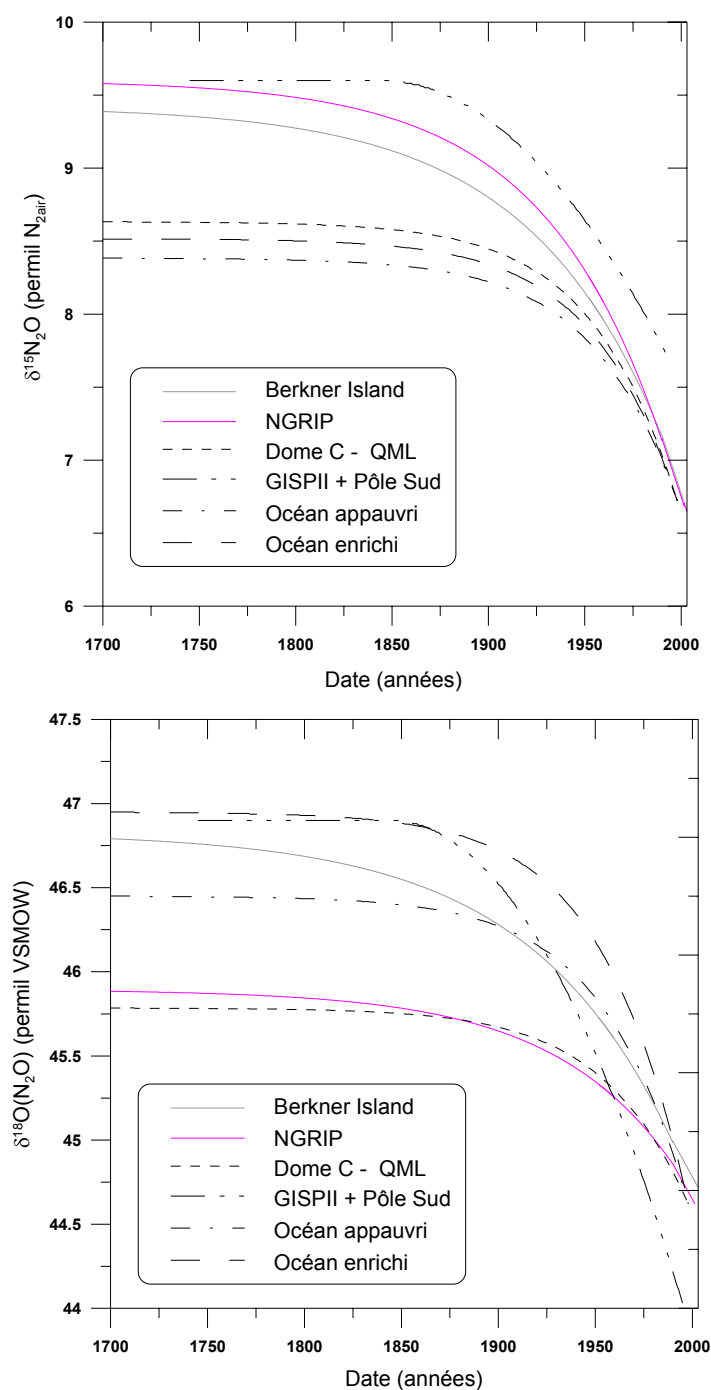


Figure IV-33 : Evolution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et du $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ dans l'atmosphère selon différentes études.

Depuis le début de l'ère **pré-industrielle**, l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ est cohérente, dans son signe, entre les différents sites étudiés. En particulier, la tendance calculée *via* des simulations numériques, incorporant les valeurs isotopiques caractéristiques des sources et puits principaux du N_2O ainsi que les estimations des changements de source [Rahn and Wahlen, 2000] est similaire à l'évolution mesurée à Dôme C, Queen Maud Land et GISP II. En revanche, l'ensemble de ces études diffère dans l'amplitude de l'évolution depuis la

période pré-industrielle. Cette évolution est légèrement plus élevée à NGRIP et Berkner Island. Il semble donc, que le $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ se soit allégé de 1.6 à 3.0‰.

Tandis que l'allègement sur le $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ semble être réparti de façon équivalente entre les deux positions centrale et terminale à Dôme C et Queen Maud Land, il apparaît que son évolution est légèrement plus influencée par le ^{15}N en position centrale que par le ^{15}N en position terminale, à NGRIP et Berkner Island.

L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ est similaire à NGRIP, Berkner Island (légèrement plus élevée), Dôme C et Queen Maud Land et est inférieure à l'évolution observée sur le $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ en ces sites ; elle se situe alors entre -1.2 et -2‰. Les simulations numériques ainsi que les mesures à GISP II conduisent au résultat inverse, indiquant alors un allègement plus important sur le $\delta^{18}\text{O}$ que sur le $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$. Dans ce cas, l'allègement sur le signal est de l'ordre de -1.8 à -2.9‰.

Sur la **période récente**, l'allègement observé sur le $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ par l'intermédiaire des mesures dans le névé est cohérent avec celui obtenu à partir des mesures directes. Bien que la tendance déduite de la modélisation soit légèrement inférieure à celle déduite des mesures, elle demeure dans la même gamme de valeurs que ces-dernières.

L'allègement moyen sur l'azote est légèrement plus influencé par le ^{15}N en position terminale qu'en position centrale, à NGRIP et Berkner Island. Alors que les mesures atmosphériques directes confirment cette tendance, les résultats obtenus à Dôme C et Queen Maud Land, semblent conduire à une répartition inverse entre les deux positions.

L'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ est cohérente sur tous les sites de mesures (y compris Pôle Sud) et il apparaît que les isotopes de l'oxygène ont connu une évolution moins rapide que ceux de l'azote.

Le scénario obtenu par [Sowers *et al.*, 2002b], et représenté sur la figure IV-33 a été corrigé d'un décalage de -0.5‰ dû à une différence dans la calibration utilisée, pour les deux rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Malgré cette correction, les profils demeurent décalés, ce qui est particulièrement visible pour la période récente. Ce décalage est probablement dû à une différence persistante entre les différentes calibrations. En effet, il n'existe pas de standard international de N_2O contre lequel les rapports isotopiques de ce gaz peuvent être mesurés. Chaque laboratoire utilise sa propre calibration, et dans notre étude, la calibration proposée par [Kaiser *et al.*, 2003(a)] a été utilisée. L'absence de standard international et d'exercices d'intercalibration, rend donc difficile un travail de comparaisons entre

laboratoires, et il est alors délicat de comparer les valeurs absolues des rapports isotopiques. Bien-sûr, cet inconvénient n'intervient pas en terme de valeurs relatives, c'est-à-dire, en terme d'évolution du signal sur une période donnée.

IV-2-2-2 Discussion

D'après les différents résultats répertoriés dans le tableau IV-9, trois observations principales peuvent être faites :

- Allègement de la composition isotopique du N₂O atmosphérique au cours du temps
- Amplitude différente entre l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ et celle du $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$
- Répartition non-équilibrée du $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ entre le ^{15}N en positions terminale et centrale

✓ Allègement du signal

A partir de calculs du bilan isotopique du N₂O, [Röckmann *et al.*, 2003(b)] ont caractérisé la composition isotopique des sources moyennes récentes et pré-industrielles, en utilisant les tendances récentes déduites des mesures des névés de Dôme C et Queen Maud Land, ainsi que les facteurs d'enrichissement stratosphérique. Pour cela, ils ont supposé un temps de vie, un fractionnement cinétique stratosphérique et un échange stratosphère↔troposphère constants depuis 1700 AD. Ils aboutissent alors à un allègement de la signature de la source moyenne depuis la période pré-industrielle. Ainsi, l'allègement du signal troposphérique global serait dû à une augmentation des sources appauvries en isotopes lourds, tandis que le flux enrichi stratosphère→troposphère n'aurait pas augmenté proportionnellement. Les sources naturelles étant considérées constantes (cf chapitre I), la source responsable de cet allègement serait alors une source anthropique appauvrie.

En utilisant un modèle deux-boîtes, incorporant les flux des sources et puits du N₂O, la signature isotopique pré-anthropique dérivée de l'analyse de la glace de GISP II et les facteurs de fractionnement stratosphériques, [Sowers *et al.*, 2002b] concluent à une signature de la source anthropique actuelle de l'ordre de -7 à -13‰ pour le $\delta^{15}\text{N}$ et de 17 à 26‰ pour le

$\delta^{18}\text{O}$. La composition isotopique actuelle du N_2O dans la troposphère étant de l'ordre de 7‰ pour le $\delta^{15}\text{N}$ et 44‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$, ces résultats renforcent l'hypothèse d'une source anthropique très appauvrie.

Or, les émissions industrielles ainsi que l'agriculture constituent les sources anthropiques majeures du N_2O (cf chapitre I). Les premières conduisent à un signal isotopique enrichi, mais elles ne représentent qu'une faible part dans les émissions totales. L'agriculture représentant la source principale du N_2O anthropique, conduit quant à elle, à un signal isotopique appauvri en ^{15}N et ^{18}O ([Pérez *et al.*, 2000; Pérez *et al.*, 2001] ; [Kim and Craig, 1993], [Yamulki *et al.*, 2001]). En supposant que la moitié de l'augmentation des émissions de N_2O due à l'agriculture provient de l'utilisation des fertilisants synthétiques (produisant du N_2O très appauvri), et que l'autre moitié provient de fertilisants naturels (déchets organiques et animaux) et d'émissions indirectes (N_2O dérivé des nitrates lessivés), [Pérez *et al.*, 2001] déduisent de leurs mesures sur des sols, une diminution du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ troposphérique de l'ordre de 2.2 à 3‰, depuis l'ère pré-industrielle. Cette tendance est en excellent accord avec les mesures réalisées dans le névé et la glace polaire (cf tableau IV-10) et viendrait plutôt confirmer les résultats que nous avons obtenus sur Berkner Island et NGRIP.

Ainsi, bien que les données sur la signature isotopique des différentes sources du N_2O soient encore insuffisantes pour mener à bien une étude précise, il semble que l'augmentation de l'agriculture, couplée à un développement conséquent de l'utilisation des fertilisants, puisse expliquer en grande partie l'allègement de la composition isotopique du N_2O dans l'atmosphère depuis la période pré-industrielle.

✓ Amplitude différente $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{15}\text{N}$

Les tendances observées sur le $\delta^{18}\text{O}$ et sur le $\delta^{15}\text{N}$ étant significativement différentes, un mécanisme de fractionnement différent pour chaque isotopologue doit se produire.

L'atome d'oxygène dans la molécule de N_2O peut provenir, soit de l'oxygène moléculaire, soit de l'eau contenue dans les sols. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$ obtenues par [Pérez *et al.*, 2001] semblent montrer que cet atome d'oxygène provient préférentiellement de

la molécule de O_2 , que le N_2O soit produit par nitrification ou dénitrification. Or, la signature isotopique de O_2 est plus lourde que celle de l'eau du sol. Ainsi, la présence de cette source « alourdie » d'oxygène pourrait avoir contrebalancé l'allègement du signal isotopique global sans nécessairement influencer le $\delta^{15}N$; ce phénomène pourrait alors expliquer l'évolution moindre du $\delta^{18}O$ par rapport au $\delta^{15}N$, observé à NGRIP, Berkner Island, Dôme C, Queen Maud Land et Pôle Sud.

Cependant, les tendances observées à GISP II [Sowers *et al.*, 2002b] et modélisées dans la troposphère [Rahn and Wahlen, 2000] montrent un rapport inverse avec une évolution du $\delta^{18}O$ plus importante que celle du $\delta^{15}N$, pour la période pré-industrielle. A travers les données mesurées à GISP II et Pôle Sud, [Sowers *et al.*, 2002b] distinguent deux périodes : la majorité de l'évolution du $\delta^{18}O$ se serait produite avant 1900 AD, tandis que l'allègement du $\delta^{15}N$ se serait principalement produit durant le 20^e siècle. Ils suggèrent alors un décalage en direction des pôles des émissions de N_2O , au cours du 19^e siècle : puisque l'oxygène du N_2O peut provenir de l'eau et que la composition isotopique de l'eau s'allège lorsque l'on s'approche des pôles, un décalage en direction des pôles des émissions terrestres de N_2O pourrait avoir diminué sa signature en $\delta^{18}O$, sans changer sa signature en $\delta^{15}N$.

Néanmoins, les mesures réalisées à partir de l'air piégé dans la glace, à NGRIP et Berkner Island, reflètent la composition isotopique de l'air pré-industriel, de 1740 AD à 1900 AD environ. L'évolution observée sur le $\delta^{18}O$ et sur le $\delta^{15}N$ est cohérente pour les deux sites, et indique un allègement moins important sur l'oxygène que sur l'azote. D'autre part, ce rapport est conservé sur la période récente. Nos résultats ne confirment donc pas l'hypothèse précédente d'un changement de distribution géographique des sources terrestres du N_2O au cours du 19^e siècle. Dans notre étude, les résultats obtenus dans la glace ont été introduits dans le modèle de diffusion, et ont ainsi été corrigés du fractionnement produit par la diffusion gravitationnelle d'une part, et par une éventuelle diffusion due à l'augmentation du rapport de mélange du N_2O depuis 1700 AD (cf chapitre II) d'autre part. Or, les échantillons de GISP II n'ont été corrigés que du fractionnement gravitationnel. Cette différence dans le traitement des données pourrait expliquer les tendances différentes obtenues. Néanmoins, nous pouvons nous demander si la lente augmentation du rapport de mélange du N_2O de 0.02ppbv/an, de 1700 à 1800 AD (1800 AD correspond à l'âge moyen du N_2O à GISP II) peut

être à l'origine d'un fractionnement diffusionnel tel, qu'il pourrait introduire une différence non négligeable entre les scénarii générés.

L'évolution du signal isotopique déduite par [Rahn and Wahlen, 2000] indique non seulement une tendance plus élevée sur le ^{18}O que sur le ^{15}N , comme précédemment mentionné, mais conduit également à un allègement plus faible du signal isotopique que les autres études, en particulier sur la tendance récente. Leur modèle a été contraint par les signatures isotopiques des sources jusqu'alors reportées. Or, nous avons souligné dans le chapitre I que les données concernant la composition isotopique du N_2O océanique restent rares et la variabilité des paramètres intervenant dans son émission entraîne une incertitude importante sur sa détermination. Comme la valeur océanique « enrichie » utilisée semble plus proche des tendances déduites par les mesures que la valeur océanique « appauvrie », nous pouvons supposer que la signature isotopique de l'océan peut, en réalité, être plus enrichie que celle jusqu'alors documentée. Il apparaît en effet, que le flux de N_2O émis par les upwellings côtiers a été sous-estimé et pourrait représenter jusqu'à 5% environ de la source océanique totale [Nevison et al., 2004]. Le N_2O produit par dénitrification dans les zones d'upwellings étant enrichi en ^{15}N et ^{18}O [Kim and Craig, 1993], ces dernières observations semblent ainsi confirmer l'hypothèse d'une source océanique plus enrichie en isotopes lourds qu'on ne le considérait jusqu'ici.

✓ Azote intramoléculaire

Les données regroupées dans le tableau IV-9 indiquent une influence variable du ^{15}N dépendant de la position sur l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$, suivant les sites étudiés et la période considérée. Plusieurs mécanismes peuvent être proposés pour expliquer les tendances observées, aussi bien pour les puits que pour les sources.

Dans le chapitre I, nous avons vu que les processus de fractionnement dus aux puits stratosphériques peuvent permettre de distinguer les deux réactions impliquées dans la consommation du N_2O , par l'intermédiaire du ^{15}N intramoléculaire, dépendant de la position ; ces deux réactions sont la photolyse et la réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$. Tandis que la première conduit à un fractionnement cinétique plus important sur le ^{15}N central, la seconde implique un fractionnement cinétique supérieur sur le ^{15}N terminal. Ainsi, les résultats obtenus à NGRIP et

Berkner Island, pourraient indiquer que, durant la 1^{ère} partie de la période pré-industrielle, la photolyse avait un rôle prépondérant dans la destruction du N₂O stratosphérique ; au cours du temps, la réaction avec O(¹D) a pu ensuite augmenter et accroître son influence sur le fractionnement isotopique de l'azote. La tendance récente observée *via* les mesures directes à Neumayer confirment l'influence prépondérante du ¹⁵N en position terminale, depuis la dernière décennie. Cette hypothèse n'est cependant pas confirmée par les résultats obtenus à Dôme C et Queen Maud Land qui conduisent à une répartition équivalente de l'allègement entre les deux positions.

Selon [Pérez *et al.*, 2001], la nitrification, favorisée en milieu sec et aérobie, enrichit préférentiellement l'azote en position centrale, par rapport à la dénitrification, favorisée en milieu humide et anaérobie. Ainsi, la nitrification aurait pu être le processus de production prépondérant du N₂O au début de la période pré-industrielle, laissant progressivement la place à la dénitrification, devenant alors une source majeure.

Nous avons souligné dans le paragraphe IV-1 l'incertitude importante liée aux tendances déduites de l'azote intramoléculaire, et la prudence avec laquelle ces tendances devaient être traitées. Ainsi, si les mesures directes à Neumayer semblent montrer de façon incontestable l'influence majeure du ¹⁵N en position terminale sur l'évolution du $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ depuis 1990 AD, les résultats obtenus à partir de l'air du névé et de la glace doivent être traités avec davantage de circonspection. Etant donné le manque de données concernant les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ à chaque position, les explications données ci-dessus ne constituent que des pistes à explorer plus avant.

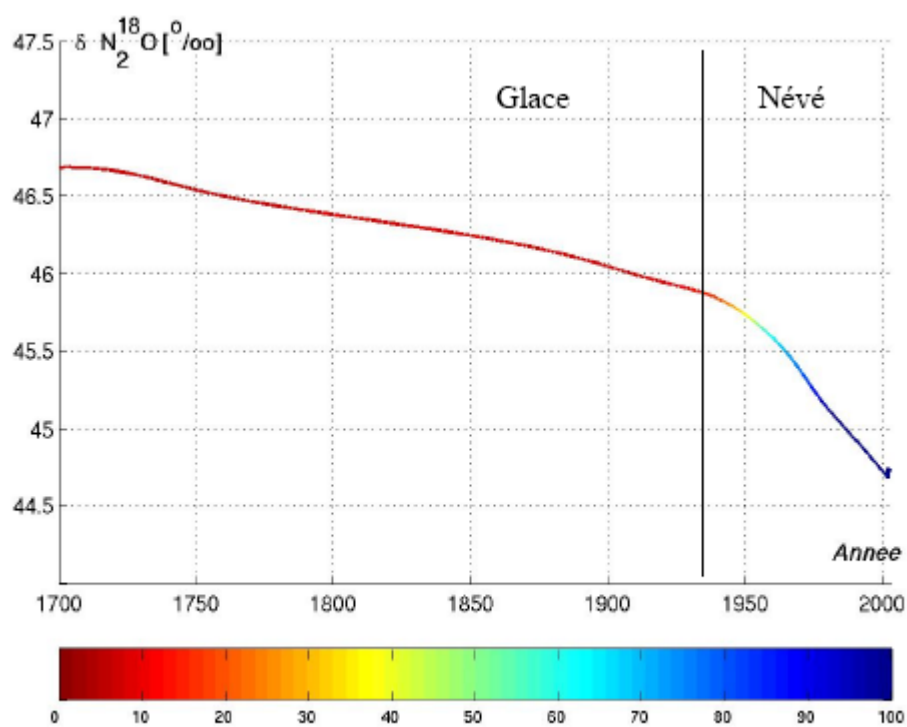
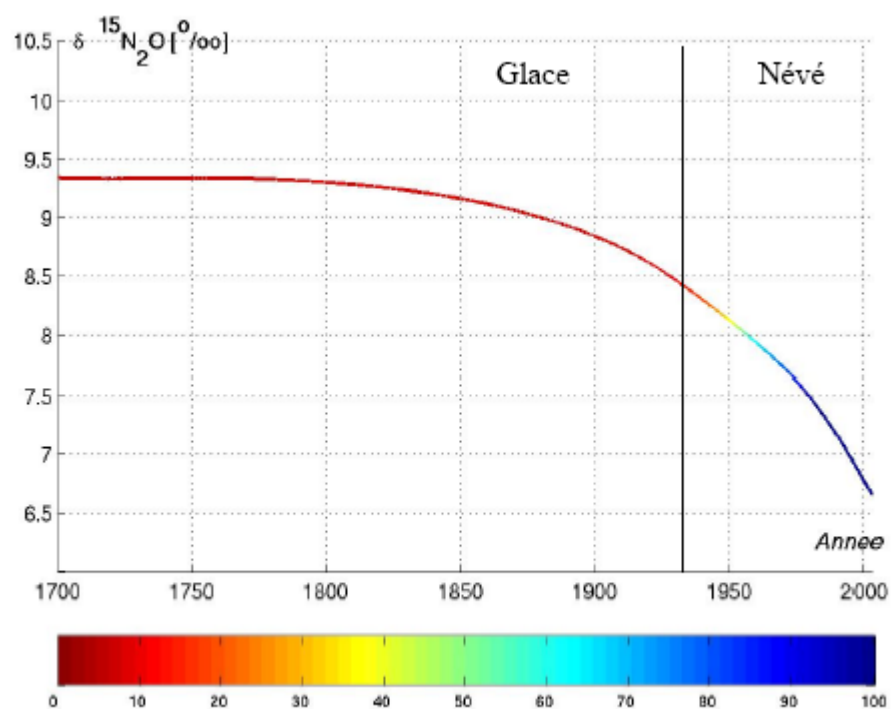
✓ Comparaison inter-hémisphérique

La comparaison de l'évolution déduite à NGRIP et Berkner Island permet de mettre en évidence l'homogénéité du signal sur le $\delta^{15}\text{N}$ entre les deux hémisphères, à la différence de ce que nous avons observé pour le méthane. L'évolution observée sur l'azote intramoléculaire confirme ce résultat qui paraît logique compte tenu du temps de vie du N₂O de 120 ans. La tendance obtenue sur le $\delta^{18}\text{O}$ semble légèrement plus importante à Berkner Island qu'à NGRIP, mais, en tenant compte de l'erreur sur les mesures et de l'incertitude liée à la détermination du scénario, cette différence n'est pas significative. Il apparaît alors que,

comme attendu, l'évolution de la composition isotopique du N₂O est homogène d'un hémisphère à l'autre.

✓ *Synthèse*

En utilisant la même méthode que pour le méthane, décrite dans le paragraphe *IV-2-1-3*, nous avons regroupé les différents scénarii obtenus à NGRIP et Berkner Island, pour chaque isotopologue, et proposons un scénario d'évolution de la composition isotopique du N₂O atmosphérique, valable pour les deux hémisphères (figure *IV-34*).



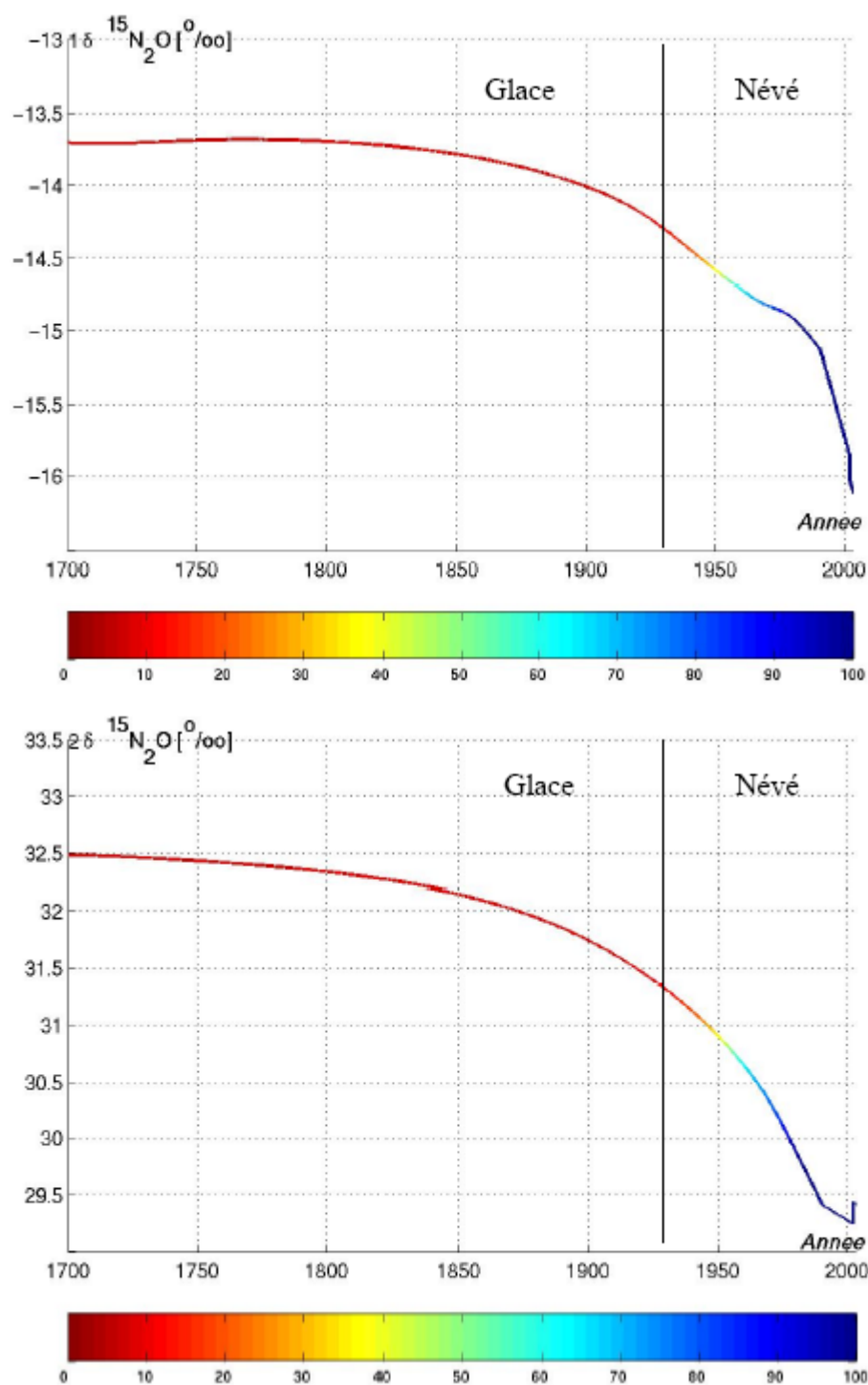


Figure IV-34 : Evolution de la composition isotopique du N_2O dans l'atmosphère

En compilant les deux sites NGRIP et Berkner Island, l'évolution du signal isotopique depuis 1700 AD ainsi que sa tendance depuis les 30 dernières années sont obtenues et regroupées dans le tableau IV-10. D'après la figure IV-34, il semble que la tendance obtenue depuis 1970 AD soit particulièrement fiable (environ 80%).

	Evolution depuis 1700 AD (‰)	Tendance depuis 1970 AD (‰/an)
$\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	-2.69	-0.032
$^{1}\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	-2.42	-0.040
$^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$	-3.06	-0.026
$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O})$	-1.96	-0.020

Tableau IV-10 : Evolution de la composition isotopique du N_2O atmosphérique depuis le début de l'ère pré-industrielle et tendance sur le signal depuis 1970 AD.

IV-2-2-3 Perspectives

✓ Azote intramoléculaire

La détermination du $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ en position centrale et en position terminale revêt un intérêt particulier dans la discrimination des processus mis en jeu lors de la production ou de la consommation du N_2O . En effet, d'une part, elle permet de différencier les deux puits principaux du N_2O que sont la photolyse et la réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$ dans la stratosphère, d'autre part, elle permet de distinguer ses deux processus majeurs de production, la nitrification et la dénitrification [Pérez *et al.*, 2001]. Elle apporte donc, de façon incontestable une contrainte supplémentaire dans la détermination du bilan et de l'évolution de ce gaz dans l'atmosphère.

Cependant, les incertitudes sur la mesure du $^1\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ et du $^2\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$ demeurent importantes, en particulier sur des échantillons de petite taille, tels que l'air piégé dans la glace. L'amélioration des techniques analytiques va probablement permettre de réduire ces incertitudes dans un futur très proche. Une diminution de ces incertitudes permettrait de distinguer de façon plus fiable l'influence de chaque isotopomère dans l'allègement (ou l'alourdissement) du $\delta^{15}\text{N}_{\text{moy}}$ et ainsi de déterminer l'évolution de la contribution relative des puits et sources mis en jeu.

✓ Anomalie en ^{17}O

La détermination du $\Delta^{17}\text{O}$, indicateur d'un fractionnement indépendant de la masse (cf chapitre I), apporterait une contrainte supplémentaire au bilan du N_2O . En connaissant la

source de cette anomalie, et en mesurant le $\Delta^{17}\text{O}$ du N_2O atmosphérique, il serait possible d'évaluer la contribution de la dite source au bilan total du N_2O .

Deux difficultés ont empêché jusqu'à présent, l'utilisation du $\Delta^{17}\text{O}$. D'une part, la source de cette anomalie est encore mal connue et comprise, malgré les nombreuses études réalisées à ce sujet (cf chapitre I - [Blake *et al.*, 2003; Cliff *et al.*, 1999; Johnson *et al.*, 2001; Kaiser *et al.*, 2004(a); Röckmann *et al.*, 2001(b)]). D'autre part, la taille de l'échantillon requise pour la mesure du $\Delta^{17}\text{O}$ est un facteur limitant (abondance du ^{17}O : 0.04%). En effet, jusqu'à présent, cette mesure était réalisée hors-ligne (dual-inlet, cf chapitre II) et nécessitait plusieurs centaines de litres d'air [Röckmann *et al.*, 2001(b)]. Cette condition élimine la possibilité de mesurer l'anomalie sur des échantillons de glace. Une technique en flux continu est actuellement mise en place pour la mesure de l'anomalie sur les nitrates (Kaiser, *communication personnelle*). Cette mesure requiert environ 30 nmole de N_2O . Ces 30 nmoles représentent en conditions pré-industrielles environ 25 litres d'air, soit 250 kg de glace ! Seule une étude ponctuelle sur des zones de glace bleue échantillonnables en Antarctique et au Groenland permettra dans ces conditions d'obtenir les contraintes numériques souhaitées.

✓ *Composition isotopique des sources*

Le bilan isotopique du N_2O souffre d'un manque de données, en particulier en ce qui concerne la signature des différentes sources. ([Pérez *et al.*, 2000; Pérez *et al.*, 2001]) ont montré la variabilité de la composition isotopique des sols, et mis en évidence le manque de mesures *in situ* donnant accès à la détermination des facteurs de fractionnement ; ces facteurs permettent de lier la signature isotopique du N_2O émis aux processus mis en jeu, tels que la production, la consommation ou encore le transport du gaz. Les incertitudes liées à ces facteurs sont particulièrement importantes pour la détermination du $\delta^{18}\text{O}$.

D'autre part, nos résultats montrent que la signature isotopique de la source océanique pourrait être plus enrichie que celle reportée jusqu'à présent. Cette source semble donc contrainte de façon insuffisante et il paraît nécessaire de multiplier les mesures en différents points des divers océans.

CONCLUSION

L'extraction de l'air occlus dans la glace, par fusion sous vide et transfert continu du gaz, dans un piège froid à la température de l'hélium liquide, a été mise au point et validée pour l'analyse du protoxyde d'azote. Les tests réalisés ont montré que cette méthode d'extraction est quantitative et qu'elle n'introduit aucun fractionnement du gaz. Elle représente un gain de temps par rapport à une méthode classique de fusion-regel, et, du fait du transfert immédiat du gaz hors du liquide, limite sa solubilisation dans l'eau de fusion. Huit échantillons de glace provenant d'Arctique et d'Antarctique ont pu être analysés, donnant ainsi accès à la composition isotopique (et au rapport de mélange) du N_2O en période pré-industrielle. Par manque de temps, la méthode d'extraction n'a pu être validée pour l'analyse isotopique du CH_4 et du CO . Cependant, les tests préliminaires réalisés sur le CO sont très prometteurs ; ces résultats ainsi que ceux obtenus pour le N_2O laissent augurer que cette méthode pourrait être valide dans le cas du CH_4 également. La mise en place de cette extraction et l'analyse isotopique qui en découle deviennent primordiales pour la compréhension de l'évolution de ces trois gaz depuis le début de l'ère industrielle.

La mesure de la composition isotopique du N_2O et du CH_4 dans la glace et le névé polaires, couplée à l'utilisation d'un modèle de diffusion type Monte-Carlo ont permis de déduire l'évolution de ces signaux isotopiques dans l'atmosphère, au cours du temps. Si le modèle parvient à reproduire les données mesurées dans le névé, certaines limites ont néanmoins été mises en évidence.

Le profil de tortuosité du névé et donc de diffusivité du gaz dans ce névé constitue la base du modèle utilisé. Or, la détermination de ce profil est soumise à de nombreuses incertitudes, et il est apparu plus juste d'utiliser une enveloppe de tortuosité (et donc de diffusivité) plutôt qu'un profil moyen. Les résultats obtenus en fonction des divers profils de tortuosité utilisés (cf paragraphe *IV-2-1-2*) ont conduit à des scénarii isotopiques atmosphériques très différents, mettant alors en évidence le rôle primordial de ce profil dans le modèle, la nécessité de travailler à partir d'une enveloppe de tortuosité et la prudence avec laquelle les scénarii générés devaient être traités. D'autre part, la diffusion thermique peut jouer un rôle dans le fractionnement du gaz lors de son séjour au sein du névé ; elle n'est néanmoins pas encore prise en compte dans le modèle. Elle devrait être introduite lors des

prochaines applications (*Mazauric, communication personnelle*), permettant ainsi au modèle de mieux rendre compte des conditions de diffusion dans la partie supérieure du névé.

Selon les sites étudiés, l'utilisation d'une équation exponentielle ou polynomiale pour décrire un scénario atmosphérique peut conduire à des résultats divergents (cf paragraphe IV-1-1-7). Si la fonction exponentielle semble cohérente avec l'évolution des rapports de mélange des gaz étudiés depuis le début de l'ère pré-industrielle, la fonction polynomiale du 3^e ordre permet de construire des courbes suffisamment complexes et offre un large champ de scénarii possibles ; elle permet en outre de reproduire des changements de pente qu'une simple fonction exponentielle ne peut construire. Cependant, aucune des deux fonctions ne représente exactement l'évolution de la composition isotopique au cours du temps. Dans un modèle à une boîte -la troposphère- la croissance (exponentielle) des sources coexiste avec le taux de destruction du gaz. Ces deux caractéristiques peuvent être représentées par deux exponentielles ; dans le cas du méthane et du protoxyde d'azote, l'une d'elles -le taux de destruction- représente cependant une moindre contribution au rapport de mélange du gaz dans le temps et peut être négligée. Utiliser une simple exponentielle pour modéliser le signal isotopique atmosphérique est alors correct. Dans le cas du N₂O, l'échange stratosphère-troposphère intervient et il paraît plus rigoureux de raisonner à partir d'un modèle deux boîtes -troposphère+stratosphère ; dans ce cas, une troisième exponentielle apparaît. Ainsi, une combinaison de trois exponentielles représentant l'augmentation des sources, le taux de destruction et l'échange stratosphère-troposphère, pourrait être plus appropriée et représentative de l'évolution de la composition isotopique du N₂O dans l'atmosphère au cours du temps. Des calculs préliminaires ont mis en évidence la validité d'une telle combinaison d'exponentielles (*Kaiser, communication personnelle*).

Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de déduire l'évolution de la composition isotopique du CH₄ et du N₂O atmosphériques dans les deux hémisphères, au cours du temps.

Pour le méthane, une compilation des tendances obtenues à partir de l'air du névé, à Berkner Island et dans d'autres sites antarctiques précédemment étudiés, a permis de calculer un alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de +0.03‰/an environ, dans l'hémisphère sud, depuis 1950 AD. Dans l'hémisphère nord, seul le site de North GRIP permet de déduire une tendance paraissant fiable, sur le $\delta^{13}\text{CH}_4$, de l'ordre de +0.007‰/an depuis 1950 AD avec une stabilisation du signal sur la période récente. Cette différence entre les deux hémisphères fait

porter une contrainte sur le gradient inter-hémisphérique du $\delta^{13}\text{CH}_4$. Ce gradient ainsi que l'alourdissement observé pourrait être expliqué par une répartition géographique différente des sources, et par une augmentation des sources enrichies (feux de biomasse, combustibles fossiles) et des puits impliquant un fort fractionnement isotopique (chlore). L'analyse de l'air du névé de Pôle Sud et les premières mesures sur la glace de Siple Dome (réalisées par Todd Sowers) indiquent un alourdissement du $\delta^{13}\text{CH}_4$ de $1.8 \pm 0.2\text{‰}$ depuis la période pré-industrielle. Ce résultat apparaît cohérent avec des sources naturelles constantes et une augmentation de l'émission des feux de biomasse de 16 Tg/an. Ces observations confirment la responsabilité majeure des sources et des puits d'origine anthropique dans le bilan global du méthane atmosphérique. Les mesures du $^{14}\text{CH}_4$, $\delta\text{CH}_3\text{D}$ ou encore de la composition isotopique du CO, ainsi que l'utilisation du modèle 8-boîtes BOSCAGE [Marik, 1998], pourraient permettre d'affiner ce bilan et d'évaluer l'évolution et la contribution des sources et puits du CH_4 depuis la période pré-industrielle. La mesure du $\delta^{13}\text{CH}_4$ dans les bulles d'air piégées dans la glace permettrait d'apporter une contrainte supplémentaire à la réalisation de ces objectifs.

Une évolution homogène, entre les deux hémisphères, de la composition isotopique du N_2O a été obtenue à partir de l'analyse de l'air piégé dans le névé et la glace polaires à North GRIP et Berkner Island. Cette homogénéité est attendue compte-tenu du temps de résidence particulièrement long du N_2O dans l'atmosphère. L'allègement observé depuis 1700 AD est de l'ordre de -2.7‰ , -2.4‰ , -3.0‰ et -2.0‰ pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$, respectivement. La tendance sur le signal depuis 1970 AD est de l'ordre de -0.032‰/an , -0.040‰/an , -0.026‰/an et -0.020‰/an pour le $\delta^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{15}\text{N}_2\text{O}$, $^{25}\text{N}_2\text{O}$ et $\delta^{18}(\text{O})\text{N}_2\text{O}$, respectivement. Cet allègement pourrait être expliqué par une augmentation des sources appauvries en isotopes lourds, et tendrait donc à confirmer le rôle majeur des sources anthropiques, et en particulier de l'agriculture sur le bilan global du N_2O . Des mesures supplémentaires de la composition isotopique des sources terrestres et océaniques, de même que l'amélioration de la précision sur la mesure de l'azote intramoléculaire permettraient de mieux contraindre ce bilan et ainsi de mieux comprendre l'évolution de ce gaz dans l'atmosphère.

L'étude de la composition isotopique des deux gaz à effet de serre, CH_4 et N_2O conduit à la même conclusion et renforce ainsi l'hypothèse d'un rôle majeur joué par l'Homme dans l'augmentation du bilan global de ces deux gaz. Cette observation souligne donc l'intérêt de multiplier les mesures sur des gaz différents afin de contraindre l'évolution

des sources et puits de divers gaz, intervenant d'une façon ou d'une autre sur l'équilibre de la Terre.

Enfin, le dispositif expérimental dédié à l'analyse de la composition isotopique du monoxyde de carbone, mis en place en collaboration avec John Mak, n'a pas permis, en l'état, d'obtenir des résultats stables et reproductibles. Les mesures du $\delta^{13}\text{CO}$ et du $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ sur des échantillons d'air piégé dans le névé et la glace polaire n'ont donc pu être obtenues. Cependant, les nombreux tests réalisés ont permis d'apporter des améliorations à la ligne d'analyse, et de cibler les sources potentielles d'instabilité du système. Par manque de temps, nous n'avons pu poursuivre ces tests, mais les perspectives qu'ouvre l'analyse isotopique du CO motivera des travaux futurs. En effet, ce gaz joue un rôle primordial dans le climat à cause de son implication dans la chimie atmosphérique ; connaître et comprendre son évolution peut permettre de contraindre l'évolution d'autres gaz (tels que le méthane) intervenant dans le climat de la Terre.

ANNEXE A

Influence du changement de source sur la composition isotopique du CO

Le fractionnement dû aux puits et la composition isotopique du CO atmosphérique peuvent être utilisés pour déterminer la composition isotopique moyenne des sources [Cantrell et al., 1990b] :

$$\delta_{source} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{Q} \delta_i \quad (A-1)$$

$$\delta_{source} = \delta_{atm} + \left[f_{OH} \left(\frac{1}{KIE_{OH}} - 1 \right) + f_{sols} \left(\frac{1}{KIE_{sols}} - 1 \right) + f_{strato} \left(\frac{1}{KIE_{strato}} - 1 \right) \right] \times \left(1 + \frac{\delta_{atm}}{1000} \right) \times 1000 \quad (A-2)$$

avec, δ_{source} , $\delta^{13}C$ ou $\delta^{18}O$ de la moyenne des sources (‰)

δ_i , $\delta^{13}C$ ou $\delta^{18}O$ de la source i

δ_{atm} , $\delta^{13}C$ ou $\delta^{18}O$ atmosphérique moyen

Q_i , bilan de la source i (Tg.an⁻¹)

Q , bilan de toutes les sources de CO

f , fraction du CO détruit par les puits (OH, sols ou stratosphère)

La fraction du CO s'échappant dans la stratosphère ainsi que celle oxydée par les sols sont considérées négligeables. D'autre part, le système est considéré à l'équilibre ; par conséquent, la quantité de CO produite est égale à la quantité de CO détruite. Le paramètre f alors égal à la fraction de l'un des puits sur les puits totaux, est uniquement représenté par le puits OH, et par conséquent est égal à 1.

La composition isotopique du CO atmosphérique peut alors être déduite de l'équation A-2 :

$$\delta_{atm} = \frac{\delta_{source} - 1000 \times \left[f_{OH} \left(\frac{1}{KIE_{OH}} - 1 \right) \right]}{\left[f_{OH} \left(\frac{1}{KIE_{OH}} - 1 \right) \right] + 1} \quad (A-3)$$

Afin d'étudier l'influence d'un changement de source sur la composition isotopique de CO atmosphérique, nous allons considérer deux sources du CO : le méthane et les feux de biomasse.

✓ *Variation de la source « méthane »*

Depuis le début de l'ère pré-industrielle, le rapport de mélange du CH₄ atmosphérique a augmenté d'environ 700 ppbv à 1750 ppbv, ce qui représente une augmentation d'un facteur 2.5. Nous pouvons considérer que la source « CH₄ » de CO a également été multipliée par un facteur 2.5. Quelle serait la composition isotopique du CO atmosphérique si la source « CH₄ » était restée à son niveau pré-industrielle, c'est-à-dire, 2.5 fois moins importante, **toutes choses étant égales par ailleurs ?**

Les paramètres utilisés pour ce calcul sont récapitulés dans le tableau 1. En utilisant l'équation A-3 la composition isotopique actuelle du CO atmosphérique est $\delta^{13}\text{C} = -29.53\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = 3.49\text{‰}$. Lorsque le bilan de la source « CH₄ » est divisée d'un facteur 2.5, la composition isotopique du CO atmosphérique devient $\delta^{13}\text{C} = -20.51\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = 2.22\text{‰}$.

En simplifiant à l'extrême et en considérant un système à l'équilibre, il semble que l'augmentation des émissions de CH₄ depuis le début de l'ère pré-industrielle ait eu un impact significatif sur la composition isotopique du CO atmosphérique ; elle aurait appauvri le $\delta^{13}\text{C}$ de d'environ 9‰ et enrichi le $\delta^{18}\text{O}$ d'environ 1.5‰.

✓ *Variation de la source « feux de biomasse »*

La source que représentent les feux de biomasse peut être partagée entre une part anthropique et une part naturelle.

[Marik, 1998] a développé un modèle BOSCAGE-8 (8-Box SF6-Calibrated Global Euler transport model), découpant l'atmosphère en 8 boîtes (6 troposphériques et 2 stratosphériques) et permettant de reproduire les grandes lignes du comportement du CH₄ en termes de flux, sur de longs pas de temps. Ce modèle fait intervenir les différents puits et sources du CH₄, dont les feux de biomasse partagés entre une contribution anthropique et une contribution naturelle. La part anthropique s'élève à 70% et suit l'augmentation de la population humaine tandis que la part naturelle représente 30% et est considérée constante. Selon [Khalil and Rasmussen, 1985b], les émissions peuvent être représentées par :

$$S(t) = S_0 + f_p(t)S_a \quad (\text{A-4})$$

avec, $S(t)$, les émissions au temps t

S_0 , les émissions naturelles

S_a , les émissions anthropiques

$f_p(t)$, la fraction de la population passée (au temps t) sur la population actuelle

Ainsi, afin de rester cohérent avec le modèle BOSCAGE-8 et l'équation A-4, nous imposons les mêmes contributions aux parts anthropique (70%) et naturelle (30%) des feux de biomasse comme source de CO. Quelle pourrait être la composition isotopique du CO atmosphérique en 1800 AD, si dans un premier temps, les parts anthropique et naturelle demeurent fixées à 70-30, et si dans un deuxième temps, la part naturelle constante est considérée nulle, **toutes choses étant égales par ailleurs** ?

En utilisant les équations A-3 et A-4, la composition isotopique du CO atmosphérique serait :

- dans le 1^{er} cas : $\delta^{13}\text{C} = -24.76\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = -0.6\text{‰}$.
- dans le 2^e cas : $\delta^{13}\text{C} = -24.48\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} = -0.85\text{‰}$.

Il semble donc que l'influence des sources naturelles dans les feux de biomasse soit non négligeable dans la composition isotopique du CO atmosphérique ; l'absence de ces sources (2^e cas) entraînerait un enrichissement en ^{13}C d'environ 6‰ et appauvrissement en ^{18}O d'environ 4‰.

Sources CO	bilan (Tg/yr) ^a			$\delta^{13}\text{C}^b$	$\delta^{18}\text{O}^b$
	minimum	maximum	moyenne	(‰ VPDB)	(‰ VSMOW)
CH ₄	600	950	775	-52,6	0
NMHC	290	1000	645	-32,2	0
combustibles fossiles	300	800	550	-27,5	23,5
C3	200	800	500	-25	18
C4	100	400	250	-12	18
Puits CO	bilan (Tg/yr) ^c			KIE 13C	KIE 18O
	min	max	moy		
OH	2000	3200	2600	1,0045	0,99
sols	180	390	285	1,006	1,014

Tableau 1 : Paramètres utilisés pour le calcul de l'influence des sources sur la composition isotopique du CO atmosphérique

^a [Langenfelds et al., 2002]

^b [Stevens et al., 1972], [Stevens and Wagner, 1989], [Brenninkmeijer, 1993], [Kato et al., 1999]

^c [Langenfelds et al., 2002], [Bergamaschi et al., 2000(b)]

ANNEXE B

Profils de diffusivité effective

Prof (m)	Deff (m ² /an)	Prof (m)	Deff (m ² /an)	Prof (m)	Deff (m ² /an)	Prof (m)	Deff (m ² /an)
0	534,966	20	457,772	40	249,243	60	21,627
1	533,472	21	451,276	41	235,572	61	17,871
2	531,335	22	444,425	42	221,826	62	14,734
3	528,724	23	437,201	43	208,023	63	12,171
4	525,939	24	429,589	44	194,185	64	10,007
5	523,058	25	421,570	45	180,335	65	7,808
6	520,066	26	413,130	46	166,497	66	4,914
7	516,940	27	404,252	47	152,699	67	1,909
8	513,666	28	394,920	48	138,968	68	0,444
9	510,233	29	385,120	49	125,349	69	0,224
10	506,626	30	374,838	50	111,963	70	0,315
11	502,832	31	364,062	51	99,045	71	0,370
12	498,836	32	352,778	52	86,794	72	0,376
13	494,621	33	340,970	53	75,255	73	0,371
14	490,173	34	328,645	54	64,424	74	0,368
15	485,478	35	315,883	55	54,398	75	0,368
16	480,521	36	302,840	56	45,440	76	0,367
17	475,287	37	289,629	57	37,758	77	0,358
18	469,761	38	276,286	58	31,342	78	0,338
19	463,928	39	262,820	59	26,046		

Tableau 1 : Profil de diffusivité effective du CH₄ à NGRIP

Prof (m)	Deff (m ² /an)	Prof (m)	Deff (m ² /an)	Prof (m)	Deff (m ² /an)	Prof (m)	Deff (m ² /an)
0	378,068	20	323,514	40	176,144	60	15,284
1	377,012	21	318,923	41	166,482	61	12,630
2	375,502	22	314,081	42	156,767	62	10,413
3	373,657	23	308,976	43	147,013	63	8,602
4	371,688	24	303,596	44	137,233	64	7,072
5	369,653	25	297,930	45	127,445	65	5,518
6	367,538	26	291,965	46	117,666	66	3,472
7	365,329	27	285,690	47	107,915	67	1,349
8	363,015	28	279,095	48	98,210	68	0,314
9	360,588	29	272,169	49	88,586	69	0,158
10	358,039	30	264,903	50	79,126	70	0,222
11	355,358	31	257,288	51	69,997	71	0,261
12	352,534	32	249,313	52	61,339	72	0,266
13	349,555	33	240,969	53	53,184	73	0,262
14	346,412	34	232,258	54	45,529	74	0,260
15	343,094	35	223,239	55	38,444	75	0,260
16	339,591	36	214,021	56	32,113	76	0,259
17	335,892	37	204,685	57	26,684	77	0,253
18	331,987	38	195,255	58	22,150	78	0,239
19	327,864	39	185,738	59	18,407		

Tableau 2 : Profil de diffusivité effective du CO₂ à NGRIP

Prof (m)	Deff (m2/an)	Prof (m)	Deff (m2/an)	Prof (m)	Deff (m2/an)	Prof (m)	Deff (m2/an)
0	333,113	20	240,788	40	86,535	60	0,569
1	332,892	21	232,681	41	81,470	61	0,370
2	331,976	22	224,383	42	76,289	62	0,138
3	329,869	23	215,923	43	71,068	63	0,031
4	327,070	24	207,327	44	65,934	64	0,004
5	323,985	25	198,628	45	60,491		
6	320,678	26	189,867	46	53,475		
7	317,107	27	181,092	47	44,025		
8	313,238	28	172,360	48	32,503		
9	309,048	29	163,738	49	19,746		
10	304,527	30	155,294	50	8,642		
11	299,678	31	147,067	51	2,211		
12	294,505	32	139,078	52	0,332		
13	289,000	33	131,341	53	0,362		
14	283,151	34	123,872	54	0,590		
15	276,951	35	116,695	55	0,662		
16	270,396	36	109,836	56	0,660		
17	263,489	37	103,340	57	0,653		
18	256,236	38	97,275	58	0,656		
19	248,657	39	91,700	59	0,647		

Tableau 3 : Diffusivité effective du CO₂ à Berkner Island

Prof (m)	Deff (m2/an)	Prof (m)	Deff (m2/an)	Prof (m)	Deff (m2/an)	Prof (m)	Deff (m2/an)
0	394,023	20	256,555	40	87,197	60	0,070
1	393,802	21	245,377	41	82,470	61	0,064
2	392,893	22	234,992	42	77,525	62	0,058
3	390,802	23	225,289	43	72,580	63	0,050
4	387,992	24	215,966	44	67,668	64	0,043
5	384,749	25	206,802	45	62,484		
6	380,994	26	197,610	46	55,478		
7	376,567	27	188,040	47	43,480		
8	371,192	28	177,312	48	26,069		
9	364,433	29	164,421	49	10,304		
10	356,060	30	149,660	50	2,338		
11	346,487	31	135,626	51	0,428		
12	336,514	32	124,646	52	0,509		
13	326,723	33	116,673	53	0,541		
14	317,275	34	110,635	54	0,334		
15	308,057	35	105,761	55	0,211		
16	298,836	36	101,665	56	0,177		
17	289,293	37	98,103	57	0,137		
18	279,084	38	94,798	58	0,095		
19	268,050	39	91,313	59	0,078		

Tableau 4 : Diffusivité effective du CO₂ à Berkner Island en supprimant les points à 62 et 63 m

ANNEXE C

Profils de densité

Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité
4	0,373	44	0,693	84	0,872	124	0,896	164	0,896
5	0,388	45	0,698	85	0,874	125	0,896	165	0,896
6	0,404	46	0,703	86	0,876	126	0,896	166	0,896
7	0,422	47	0,709	87	0,878	127	0,896	167	0,896
8	0,440	48	0,714	88	0,880	128	0,896	168	0,896
9	0,458	49	0,719	89	0,882	129	0,896	169	0,896
10	0,475	50	0,725	90	0,883	130	0,896	170	0,896
11	0,492	51	0,730	91	0,885	131	0,896	171	0,896
12	0,505	52	0,735	92	0,886	132	0,896	172	0,896
13	0,515	53	0,740	93	0,888	133	0,896	173	0,896
14	0,523	54	0,746	94	0,889	134	0,896	174	0,896
15	0,529	55	0,751	95	0,891	135	0,896	175	0,896
16	0,536	56	0,756	96	0,892	136	0,896	176	0,896
17	0,542	57	0,761	97	0,893	137	0,896	177	0,896
18	0,548	58	0,766	98	0,894	138	0,896	178	0,896
19	0,553	59	0,771	99	0,895	139	0,896	179	0,896
20	0,559	60	0,776	100	0,896	140	0,896	180	0,896
21	0,565	61	0,781	101	0,896	141	0,896	181	0,896
22	0,570	62	0,786	102	0,896	142	0,896	182	0,896
23	0,576	63	0,791	103	0,896	143	0,896	183	0,896
24	0,582	64	0,796	104	0,896	144	0,896	184	0,896
25	0,587	65	0,801	105	0,896	145	0,896	185	0,896
26	0,593	66	0,806	106	0,896	146	0,896	186	0,896
27	0,599	67	0,811	107	0,896	147	0,896	187	0,896
28	0,604	68	0,815	108	0,896	148	0,896	188	0,896
29	0,610	69	0,820	109	0,896	149	0,896	189	0,896
30	0,615	70	0,825	110	0,896	150	0,896	190	0,896
31	0,621	71	0,830	111	0,896	151	0,896		
32	0,627	72	0,834	112	0,896	152	0,896		
33	0,632	73	0,839	113	0,896	153	0,896		
34	0,638	74	0,843	114	0,896	154	0,896		
35	0,643	75	0,848	115	0,896	155	0,896		
36	0,649	76	0,851	116	0,896	156	0,896		
37	0,654	77	0,854	117	0,896	157	0,896		
38	0,660	78	0,857	118	0,896	158	0,896		
39	0,665	79	0,860	119	0,896	159	0,896		

Tableau 1 : Profil de densité à NGRIP

Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité	Prof (m)	Densité
0	0,398	40	0,740	80	0,875	120	0,875	160	0,875
1	0,399	41	0,746	81	0,875	121	0,875	161	0,875
2	0,404	42	0,752	82	0,875	122	0,875	162	0,875
3	0,416	43	0,757	83	0,875	123	0,875	163	0,875
4	0,435	44	0,763	84	0,875	124	0,875	164	0,875
5	0,457	45	0,769	85	0,875	125	0,875	165	0,875
6	0,480	46	0,774	86	0,875	126	0,875	166	0,875
7	0,502	47	0,780	87	0,875	127	0,875	167	0,875
8	0,522	48	0,785	88	0,875	128	0,875	168	0,875
9	0,540	49	0,791	89	0,875	129	0,875	169	0,875
10	0,554	50	0,796	90	0,875	130	0,875	170	0,875
11	0,565	51	0,802	91	0,875	131	0,875		
12	0,573	52	0,807	92	0,875	132	0,875		
13	0,580	53	0,812	93	0,875	133	0,875		
14	0,586	54	0,818	94	0,875	134	0,875		
15	0,592	55	0,823	95	0,875	135	0,875		
16	0,598	56	0,828	96	0,875	136	0,875		
17	0,604	57	0,834	97	0,875	137	0,875		
18	0,610	58	0,839	98	0,875	138	0,875		
19	0,616	59	0,843	99	0,875	139	0,875		
20	0,622	60	0,847	100	0,875	140	0,875		
21	0,628	61	0,850	101	0,875	141	0,875		
22	0,634	62	0,853	102	0,875	142	0,875		
23	0,640	63	0,856	103	0,875	143	0,875		
24	0,646	64	0,859	104	0,875	144	0,875		
25	0,652	65	0,862	105	0,875	145	0,875		
26	0,658	66	0,864	106	0,875	146	0,875		
27	0,664	67	0,867	107	0,875	147	0,875		
28	0,670	68	0,869	108	0,875	148	0,875		
29	0,676	69	0,872	109	0,875	149	0,875		
30	0,682	70	0,874	110	0,875	150	0,875		
31	0,688	71	0,875	111	0,875	151	0,875		
32	0,694	72	0,875	112	0,875	152	0,875		
33	0,699	73	0,875	113	0,875	153	0,875		
34	0,705	74	0,874	114	0,875	154	0,875		
35	0,711	75	0,874	115	0,875	155	0,875		
36	0,717	76	0,874	116	0,875	156	0,875		
37	0,723	77	0,875	117	0,875	157	0,875		
38	0,729	78	0,875	118	0,875	158	0,875		
39	0,734	79	0,875	119	0,875	159	0,875		

Tableau 2 : Profil de densité à Berkner Island

ANNEXE D

Mesures expérimentales

Profondeur (m)	$\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰VPDB)	1 σ (‰)	[CH ₄] ppbv	1 σ ppbv
0	-47,14	0,16	1820,45	2,50
14,95	-47,32	0,03	1830,68	3,37
27,43	-47,23	0,09	1825,44	4,08
34,63	-47,09	0,02	1817,94	2,22
50,06	-47,19	0,08	1809,33	3,33
55,14	-47,27	0,10	1810,10	1,64
59,35	-47,27	0,14	1798,42	2,06
62,3	-47,57	0,14	1796,82	1,89
65,02	-47,57	0,20	1786,48	2,28
66,99	-47,79	0,05	1771,28	2,96
69,04	-48,48	0,21	1689,39	2,34
71,75	-49,32	0,06	1543,17	0,94
74,3	-49,78	0,12	1353,17	1,81
76,7	-49,65	0,09	1218,86	2,37
77,68	-49,48	0,21	1187,91	1,76

Tableau 1 : points de mesure du CH₄ à NGRIP

Profondeur (m)	$\delta^{13}\text{CH}_4$ (‰VPDB)	1 σ (‰)	[CH ₄] ppbv	1 σ ppbv
0	-46,83	0,07	1702,46	2,10
2	-46,88	0,06	1705,53	4,13
4	-46,79	0,04	1699,85	2,91
6	-46,92	0,06	1707,74	3,61
8	-46,91	0,10	1707,85	5,01
10	-46,86	0,08	1714,55	3,92
20	-46,94	0,03	1714,06	2,87
30	-46,94	0,02	1711,90	4,14
40	-46,85	0,12	1711,85	3,67
45	-47,02	0,06	1693,56	2,30
48	-46,95	0,05	1693,44	3,80
50	-46,94	0,08	1703,51	4,12
52	-47,35	0,09	1662,60	2,82
53	-47,54	0,06	1634,74	1,54
54	-47,92	0,06	1596,75	5,34
55	-48,50	0,07	1514,11	3,04
56	-48,72	0,11	1457,25	2,74
57	-48,94	0,04	1415,19	3,46
62	-49,11	0,14	1287,64	2,84
63	-49,38	0,07	1127,37	1,69

Tableau 2 : points de mesure du CH₄ à Berkner Island

Profondeur	$\delta^{15}\text{N}$	1σ	$^{15}\delta^{15}\text{N}$	1σ	$^{25}\delta^{15}\text{N}$	1σ	$\delta^{18}\text{O}$	1σ	$[\text{N}_2\text{O}]$	1σ
(m)	(‰N ₂ air)	(‰)	(‰N ₂ air)	(‰)r	(‰N ₂ air)	(‰)	(‰VMSOW)	(‰)	(ppbv)	(ppbv)
0	6,69	0,05	-15,68	0,3	29,06	0,3	44,62	0,1	318,27	0,5
14,95	6,77	0,05	-15,27	0,3	28,82	0,3	44,75	0,1	317,85	0,5
27,43	6,81	0,05	-15,62	0,3	29,24	0,3	44,87	0,1	317,59	0,5
34,63	6,94	0,05	-15,46	0,3	29,34	0,3	44,90	0,1	317,38	0,5
50,06	7,08	0,05	-15,10	0,3	29,25	0,3	45,07	0,1	314,90	0,5
55,14	7,22	0,05	-14,79	0,3	29,22	0,3	45,06	0,1	315,29	0,5
59,35	7,16	0,05	-15,18	0,3	29,51	0,3	45,02	0,1	315,48	0,5
62,3	7,31	0,05	-14,80	0,3	29,42	0,3	45,12	0,1	314,55	0,5
65,02	7,35	0,05	-14,66	0,3	29,36	0,3	45,37	0,1	312,62	0,5
66,99	7,32	0,05	-14,93	0,3	29,56	0,3	45,12	0,1	311,81	0,5
69,04	7,67	0,05	-14,63	0,3	29,97	0,3	45,31	0,1	306,54	0,5
71,75	8,08	0,05	-13,99	0,3	30,14	0,3	45,66	0,1	301,54	0,5
74,3	8,45	0,05	-13,42	0,3	30,31	0,3	45,81	0,1	295,71	0,5
76,7	8,61	0,05	-13,26	0,3	30,48	0,3	45,99	0,1	292,82	0,5
77,68	8,61	0,05	-13,53	0,3	30,74	0,3	46,06	0,1	290,64	0,5
83	9,29	0,4	-13,84	0,8	32,41	0,8	46,24	0,5	292,18	3
115	9,96	0,4	-13,65	0,8	33,57	0,8		0,5	268,94	3

Tableau 3 : points de mesure du N₂O à NGRIP. En gris : les points extraits de la glace.

Profondeur	$\delta^{15}\text{N}$	1σ	$^{15}\delta^{15}\text{N}$	1σ	$^{25}\delta^{15}\text{N}$	1σ	$\delta^{18}\text{O}$	1σ	$[\text{N}_2\text{O}]$	1σ
(m)	(‰N ₂ air)	(‰)	(‰N ₂ air)	(‰)r	(‰N ₂ air)	(‰)	(‰VMSOW)	(‰)	(ppbv)	(ppbv)
0	6,65	0,05	-16,12	0,2	29,42	0,2	44,72	0,1	316,57	0,5
6	6,68	0,05	-15,79	0,2	29,15	0,2	44,75	0,1	316,09	0,5
10	6,75	0,05	-15,86	0,2	29,37	0,2	44,79	0,1	316,07	0,5
20	6,84	0,05	-16,07	0,2	29,75	0,2	44,95	0,1	316,03	0,5
40	6,95	0,05	-15,65	0,2	29,55	0,2	44,98	0,1	314,69	0,5
45	7,01	0,05	-15,55	0,2	29,57	0,2	45,10	0,1	313,87	0,5
50	7,09	0,05	-16,24	0,2	30,42	0,2	45,20	0,1	312,48	0,5
52	7,24	0,05	-15,92	0,2	30,40	0,2	45,25	0,1	309,55	0,5
53	7,35	0,05	-14,66	0,2	29,36	0,2	45,30	0,1	307,72	0,5
54	7,52	0,05	-14,81	0,2	29,86	0,2	45,33	0,1	304,64	0,5
55	7,63	0,05	-15,01	0,2	30,27	0,2	45,36	0,1	302,23	0,5
56	7,82	0,05	-14,50	0,2	30,15	0,2	45,54	0,1	299,28	0,5
57	7,96	0,05	-14,50	0,2	30,42	0,2	45,67	0,1	297,49	0,5
58	7,96	0,05	-14,86	0,2	30,78	0,2	45,74	0,1	297,20	0,5
59	7,99	0,05	-14,59	0,2	30,57	0,2	45,81	0,1	296,94	0,5
65,25	9,11	0,4	-12,27	0,8	30,48	0,8	46,59	0,5	287,43	3
69,95	9,74	0,4	-13,73	0,8	33,20	0,8	46,34	0,5	274,97	3
73,31	9,00	0,4	-14,64	0,8	32,64	0,8	47,10	0,5	268,85	3
75,59	7,72	0,4	-17,63	0,8	33,08	0,8	47,69	0,5	271,69	3
80,09	10,11	0,4	-12,73	0,8	32,95	0,8	47,54	0,5	270,07	3
82,72	10,00	0,4	-11,48	0,8	31,49	0,8	46,54	0,5	270,19	3

Tableau 4 : points de mesure du N₂O à Berkner Island. En gris : les points extraits de la glace.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aballain, O., Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane atmosphérique, à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Grenoble, 2002.
- Allan, W., M.R. Manning, K.R. Lassey, D.C. Lowe, and A.J. Gomez, Modeling the variation of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric methane: Phase ellipses and the kinetic isotope effect, *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (2), 467-481, 2001.
- Arellano, A.F., P.S. Kasibhatla, L. Giglio, G.R. Van der Werf, and J.T. Randerson, Top-down estimates of global CO sources using MOPITT measurements, *Geophysical Research Letters*, 31, L01104, doi:10.1029/2003GL018609, 2004.
- Arnaud, L., Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997.
- Bakwin, P.S., and P.P. Tans, Carbon monoxide budget in the Northern Hemisphere, *Geophysical Research Letters*, 21 (6), 433-436, 1994.
- Barford, C.C., J.P. Montoya, M.A. Altabet, and R. Mitchell, Steady-state nitrogen isotope effect of N_2 and N_2O production in *Paracoccus denitrificans*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 65 (3), 989-994, 1999.
- Barnola, J.-M., Etude des variations passées du CO_2 atmosphérique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace, Thèse de 3e cycle thesis, Université Scientifique Technique et Médicale de Grenoble, Grenoble, 1984.
- Barnola, J.-M., P. Pimienta, D. Raynaud, and Y.S. Korotkevich, CO_2 -climate relationship as deduced from the Vostok ice core: a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating, *Tellus B*, 43, 83-90, 1991.
- Barnola, J.-M., D. Raynaud, A. Neftel, and H. Oeschger, Comparison of CO_2 measurements by two laboratories on air from bubbles in polar ice, *Nature*, 302, 401-413, 1983.
- Battle, M., M. Bender, T. Sowers, P.P. Tans, J.H. Butler, J.W. Elkins, J.T. Ellis, T.J. Conway, H. Zhang, P.M. Lang, and A.D. Clarke, Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole, *Nature*, 383, 231-235, 1996.
- Bekki, S., K.S. Law, and J.A. Pyle, Effect of ozone depletion on atmospheric CH_4 and CO concentrations, *Nature*, 371, 595-597, 1994.
- Bender, M.M., Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation, *Phytochemistry*, 10, 1239-1244, 1971.

- Bergamaschi, P., Messungen der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ - und $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ - Verhältnisse an Proben atmosphärischer Methanquelle mittels Diodenlaserabsorptionsspektroskopie, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1993.
- Bergamaschi, P., M. Schupp, and G.W. Harris, High-precision direct measurements of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer, *Applied Optics*, 33, 7704-7716, 1994.
- Bergamaschi, P., and N. Harris, Measurements of stable isotope ratios ($^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$; $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$) in landfill methane using a tunable diode laser absorption spectrometer, *Global Biogeochemical Cycles*, 9 (4), 439-447, 1995.
- Bergamaschi, P., C. Brühl, C.A.M. Brenninkmeijer, G. Saueressig, J.N. Crowley, J.U. Grooss, H. Fischer, and P.J. Crutzen, Implications of the large carbon kinetic isotope effect in the reaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}$ for the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio of stratospheric CH_4 , *Geophysical Research Letters*, 23 (17), 2227-2230, 1996.
- Bergamaschi, P., Seasonal variations of stable hydrogen and carbon isotope ratios in methane from Chinese rice paddy, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D21), 25,383-25,293, 1997.
- Bergamaschi, P., C.A.M. Brenninkmeijer, P.J. Crutzen, N.F. Elansky, I.B. Belikov, N.B.A. Trivett, and D.E.J. Worthy, Isotopic analysis based source identification from atmospheric CH_4 and CO sampled across Russia using the TRans-Siberian railroad, *Journal of Geophysical Research*, 103, 8227-8235, 1998.
- Bergamaschi, P., R. Hein, M. Heimann, and P.J. Crutzen, Inverse modeling of the global CO cycle - 1. Inversion of CO mixing ratios, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D2), 1909-1927, 2000(a).
- Bergamaschi, P., R. Hein, C.M. Brenninkmeijer, and P.J. Crutzen, Inverse modeling of the global CO cycle - 2. Inversion of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratios, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D2), 1929-1945, 2000(b).
- Bergamaschi, P., D.C. Lowe, M.R. Manning, R. Moss, T. Bromley, and T.S. Clarkson, Transects of atmospheric CO , CH_4 , and their isotopic composition across the Pacific: Shipboard measurements and validation of inverse models, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D8), 7993-8011, 2001.
- Bernsten, T., I. Isaksen, G. Myhre, J.S. Fuglestad, F. Stordal, R.S. Freckleton, and K. Shine, Effects of anthropogenic emissions on tropospheric ozone and its radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 102, 28,101-28,126, 1997.
- Biene, H.J., Measurements of CO in the high Arctic, *Chemosphere Global Change Sci.*, 1 (145-152), 1999.
- Bigeleisen, J., and M.G. Mayer, Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions, *Journal of Chemical Physics*, 15 (5), 261-267, 1947.

- Blake, G.A., M.-C. Liang, C.G. Morgan, and Y.L. Yung, A Born-Oppenheimer photolysis of N₂O fractionation, *Geophysical Research Letters*, 30 (12), 1656, doi:10.1029/2003GL016932, 2003.
- Blunier, T., J. Chappellaz, J. Schwander, J.-M. Barnola, T. Despert, B. Stauffer, and D. Raynaud, Atmospheric methane, record from a Greenland ice core over the last 1000 year, *Geophysical Research Letters*, 20 (20), 2219-2222, 1993.
- Blunier, T., J. Chappellaz, J. Schwander, B. Stauffer, and D. Raynaud, Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene epoch, *Nature*, 374, 46-49, 1995.
- Bollmann, A., and R. Conrad, Influence of O₂ availability on NO and N₂O release by nitrification and denitrification in soils, *Global Change in Biology*, 4, 387-396, 1998.
- Bouwman, A.F., I. Fung, E. Matthews, and J. John, Global analysis of the potential for N₂O production in natural soils, *Global Biogeochemical Cycles*, 7 (3), 557-597, 1993.
- Bouwman, A.F., K.W. Van der Hoek, and J.G.J. Olivier, Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D2), 2785-2800, 1995.
- Bradley, K.S., D.H. Stedman, and G.A. Bishop, A global inventory of carbon monoxide emissions from motor vehicles, *Chemosphere Global Change Sci.*, 1, 63-72, 1999.
- Brand, W.A., High precision isotope ratio monitoring techniques in mass spectrometry, *Journal of mass spectrometry*, 31, 225-235, 1996.
- Brasseur, G.P., D.A. Hauglustaine, S. Walters, P.J. Rasch, J.-F. Müller, C. Granier, and X.X. Tie, MOZART: A Global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D21), 28,265-28,289, 1998.
- Brasseur, G.P., J.J. Orlando, and G.S. Tyndall, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, 655 pp., New York, 1999.
- Bräunlich, M., Study of atmospheric carbon monoxide and methane using isotopic analysis, Heidelberg, Heidelberg, 2000.
- Bräunlich, M., O. Aballain, T. Marik, P. Jöckel, C.A.M. Brenninkmeijer, J. Chappellaz, J.-M. Barnola, R. Mulvaney, and W.T. Sturges, Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ¹³C and D isotopic analysis of Antarctic firn air, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D17), 20,465-20,481, 2001.
- Brenninkmeijer, C.M., Measurement of the abundance of ¹⁴CO in the atmosphere and the ¹³C/¹²C and ¹⁸O/¹⁶O ratio of atmospheric CO, with application in New-Zeland and Antarctica, *Journal of Geophysical Research*, 98, 10,595-10,614, 1993.

- Brenninkmeijer, C.A.M., and T. Röckmann, Mass spectrometry of the intramolecular nitrogen isotope distribution of environmental nitrous oxide using fragment-ion analysis, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 13 (20), 2028-2033, 1999.
- Brunke, E.-G., H.E. Scheel, and W. Seiler, Trends of tropospheric carbon monoxide, nitrous oxide and methane as observed at Cape Point, South Africa, *Atmospheric Environment Part A*, 24, 585-595, 1990.
- Butler, J.H., J.W. Elkins, and T.M. Thompson, Tropospheric and dissolved N₂O of the West Pacific and East Indian Oceans during El Nino southern oscillation event of 1987, *Journal of Geophysical Research*, 94, 14865-14877, 1989.
- Butler, J.H., M. Battle, M. Bender, S.A. Montzka, A.D. Clarke, E.S. Saltzman, C.M. Sucher, J.P. Severinghaus, and J.W. Elkins, A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air, *Nature*, 399, 749-755, 1999.
- Bzowski, J., J. Kestin, E.A. Mason, and F.J. Uribe, Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: Eleven polyatomic gases and five noble gases, *Journal of Phys. Chem. Ref. Data*, 19 (5), 1179-1232, 1990.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, A.H. McDaniel, J.G. Alvert, J.A. Davidson, D.C. Lowe, S.C. Tyler, R.J. Cicerone, and J.P. Greenberg, Carbon KIE in the oxidation of CH₄ by OH, *Journal of Geophysical Research*, 95 (22,455-22,462), 1990a.
- Cantrell, C.A., R.E. Shetter, A.H. McDaniel, J.G. Calvert, J.A. Davidson, D.C. Lowe, S.C. Tyler, R.J. Cicerone, and J.P. Greenberg, carbon kinetic isotopic effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical, *Journal of Geophysical Research*, 95 (D13), 22,455-22,462, 1990b.
- Chappellaz, J., Etude du méthane atmosphérique au cours du dernier cycle climatique à partir de l'analyse de l'air piégé dans la glace antarctique, Université Scientifique Technologique et Médicale de Grenoble, Grenoble, 1990.
- Chappellaz, J., I.Y. Fung, and A.M. Thompson, The atmospheric CH₄ increase since the Last Glacial Maximum - (1). Source estimates, *Tellus B*, 45B, 228-241, 1993(a).
- Chappellaz, J., T. Blunier, D. Raynaud, J.-M. Barnola, J. Schwander, and B. Stauffer, Synchronous changes in atmospheric CH₄ and Greenland climate between 40 and 8 kyr BP, *Nature*, 366, 443-445, 1993(b).
- Chappellaz, J., T. Blunier, S. Kints, A. Dällenbach, J.-M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud, and B. Stauffer, Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D13), 15,987-15,997, 1997.
- Cicerone, R.J., How has the atmospheric concentration of CO changed?, in *The changing atmosphere*, edited by F.S.R.a.I.S.A. Isaken, pp. 49-61, 1988.
- Cicerone, R.J., and R.S. Oremland, Biogeochemical aspects of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 2 (4), 299-327, 1988.

- Cliff, S.S., and M.H. Thiemens, High-precision isotopic determination of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in nitrous oxide, *Analytical Chemistry*, 66 (17), 2791-2793, 1994.
- Cliff, S.S., and M.H. Thiemens, The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in atmospheric nitrous oxide : a Mass-Independent Anomaly, *Science*, 278 (5344), 1774-1776, 1997.
- Cliff, S.S., C.A.M. Brenninkmeijer, and M.H. Thiemens, First measurement of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in stratospheric nitrous oxide: A mass-independent anomaly, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D13), 16,171-16,175, 1999.
- Conrad, R., and W. Seiler, Arid soils as a source of atmospheric carbon monoxide, *Geophysical Research Letters*, 9, 1353-1356, 1982.
- Conway, T.J., L.P. Steele, and P.C. Novelli, Correlations among atmospheric CO_2 , CH_4 and CO in the Arctic, *Atmospheric Environment*, 27A (N°17/18), 2881-2894, 1993.
- Corazza, E., and G. Tesi, Tropospheric hydrogen and carbon oxides in Antarctica and in Greenland, *Science of Total Environment*, 160/161, 803-809, 1995.
- Craig, H., C.C. Chou, J.A. Welhan, C.M. Stevens, and A. Engelkemeir, The isotopic composition of methane in polar ice cores, *Science*, 242, 1535-1539, 1988(a).
- Craig, H., Y. Horibe, and T. Sowers, Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps, *Science*, 242, 1535-1539, 1988(b).
- Crowley, J.N., G. Saueressig, P. Bergamaschi, H. Fischer, and G.W. Harris, Carbon kinetic isotope effect in the reaction $\text{CH}_4 + \text{Cl}$: A relative rate study using FTIR spectroscopy, *Chemistry Physics Letters*, 303, 268-274, 1999.
- Crutzen, P.J., and U. Schmailzl, Chemical budgets of the stratosphere, *Planetary and Space Science*, 31 (9), 1009-1032, 1983.
- Crutzen, P.J., and M.O. Andrae, Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, 250, 1669-1678, 1990.
- Crutzen, P.J., and P.H. Zimmermann, The changing photochemistry of the troposphere, *Tellus*, 43 (AB), 136-151, 1991.
- Crutzen, P.J., and C. Brühl, A model study of atmospheric temperatures and concentrations of ozone, hydroxyl, and some other photochemically active gases during the glacial, the preindustrial holocene, and the present, *Geophysical Research Letters*, 20, 1047-1050, 1993.
- Crutzen, P.J., An overview of atmospheric chemistry, in *ERCA - Topics in atmospheric and interstellar physics and chemistry*, edited by C.F. Boutron, pp. 477, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1994.
- Crutzen, P.J., On the role of CH_4 in atmospheric chemistry: Sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources, *Ambio*, 24, 52-55, 1995.

- Dällenbach, A., T. Blunier, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz, and D. Raynaud, Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Last Glacial and the transition to the Holocene, *Geophysical Research Letters*, 27, 1005-1008, 2000.
- Daniel, J.S., and S. Solomon, On the climate forcing of carbon monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 103, 13,249-13,260, 1998.
- Davidson, J.A., C.A. Cantrell, S.C. Tyler, R.E. Shetter, R.J. Cicerone, and J.G. Calvert, Carbon kinetic isotope effect in the reaction of CH₄ with HO, *Journal of Geophysical Research*, 92, 2195-2199, 1987.
- Davidson, E.A., Fluxes of nitrous oxide and nitric oxide from terrestrial ecosystems, in *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halomethanes*, edited by J.E.a.W. Rogers, W.B., pp. 219-235, American Society for Microbiology, Washington D.C., 1991.
- Dentener, F., W. Peters, M. Krol, M. Van Weele, P. Bergamaschi, and J. Lelieveld, Interannual variability and trend of CH₄ lifetime as a measure for OH changes in the 1979-1993 time period, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D15), 1-1 - 1-12, 2003.
- Dlugokencky, E.J., L.P. Steele, P.M. Lang, and K.A. Masarie, The growth rate and distribution of atmospheric methane, *Journal of Geophysical Research*, 99, 17021-17043, 1994(b).
- Dlugokencky, E.J., E.G. Dutton, P.C. Novelli, P.P. Tans, and K.A. Masarie, Changes in CH₄ and CO growth rates after eruption of Mt. Pinatubo and their link with changes in tropospheric UV flux, *Geophysical Research Letters*, 23 (N°20), 2761-2764, 1996.
- Dlugokencky, E.J., S. Houweling, K.A. Bruhwiler, K.A. Masarie, P.M. Lang, J.B. Miller, and P.P. Tans, Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state?, *Geophysical Research Letters*, 30 (19), doi:10.1029/2003GL018126, 2003.
- Dore, J.E., B.N. Popp, D.M. Karl, and F.J. Sansone, A large source of atmospheric nitrous oxide from subtropical North Pacific surface waters, *Nature*, 396, 63-66, 1998.
- Eaton, L.J., and D.G. Patriquin, Denitrification in lowbush blueberry soils, *Can. J. Soil Sci.*, 69, 303-312, 1989.
- Ehhalt, D.H., How has the atmospheric concentration of CH₄ changed?, in *The changing atmosphere : Report of the Dahlem workshop on the changing atmosphere*, edited by F.S.a.I. Rowland, I. S. A., pp. 25-32, J. Wiley and Sons, New York, Berlin, 1988.
- Estupinan, E.G., J.M. Nicovich, D.M. Cunnold, and P.H. Wine, Investigation of N₂O production from 266 and 532 nm Laser Flash Photolysis of O₃/N₂/O₂ Mixtures, *Journal of Physical Chemistry A*, 106, 5880-5890, 2002.

- Etheridge, D.M., G.I. Pearman, and P.J. Fraser, Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core, *Tellus B*, 44 B, 282-294, 1992.
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.L. Langenfelds, R.J. Francey, J.-M. Barnola, and V.I. Morgan, Natural end anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn, *Journal of Geophysical Research*, 101, 4115-4128, 1996.
- Etheridge, D.M., L.P. Steele, R.J. Francey, and R.J. Lagenfelds, Atmospheric methane between 1000 A.D. and present : evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D13), 15979-15993, 1998.
- Fabre, A., J.-M. Barnola, L. Arnaud, and J. Chappellaz, Determination of gas diffusivity in polar firn: comparison between experimental measurements and inverse modelling, *Geophysical Research Letters*, 27 (4), 557-560, 2000.
- FAO, Forest Resources Assessment 1990: tropical countries, For. Pap. 112, Food and Agriculture Organization of the United Nation, Rome, 1993.
- Feilberg, K.L., S.R. Sellevag, C.J. Nielsen, D.W.T. Griffith, and M.S. Johnson, CO+OH - CO₂+H : The relative reaction rate of five CO isotopologues, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 4687-4693, 2002.
- Finkel, R.C., and K. Nishiizumi, Beryllium 10 concentrations in the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core from 3-40 ka, *Journal of Geophysical Research*, 102, 26,699-26,706, 1997.
- Firestone, M.K., and E.A. Davidson, Microbial basis of NO and N₂O production and consumption, in *Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere*, edited by M.O.a.S. Andrea, D.S., pp. 7-21, John Wiley and Sons Ltd, 1989.
- Flückiger, J., A. Dällenbach, T. Blunier, B. Stauffer, T.F. Stocker, D. Raynaud, and J. Barnola, Variations in atmospheric N₂O concentration during abrupt climatic changes, *Science*, 285, 227-230, 1999.
- Flückiger, J., E. Monnin, B. Stauffer, J. Schwander, and T.F. Stocker, High-resolution Holocene N₂O ice core record and its relationship with CH₄ and CO₂, *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (1), 10.29/2001GB1417, 2002.
- Flückiger, J., T. Blunier, B. Stauffer, J. Chappellaz, R. Spahni, K. Kawamura, J. Schwander, T.F. Stocker, and D. Dahl-Jensen, N₂O and CH₄ variations during the last glacial epoch: Insight into global processes, *Global Biogeochemical Cycles*, 18 (GB1020), doi:10.1029/2003GB002122, 2004.

- Fraser, P.J., P. Hyson, R.A. Rasmussen, A.J. Crawford, and M.A.K. Khalil, Methane, Carbon Monoxide and Methylchloroform in the Southern Hemisphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 4, 3 - 42, 1986.
- Fuglestad, J.S., I.S.A. Isaksen, and W.C. Wang, Estimates of indirect global warming potentials for CH₄, CO and NO_x, *Climate Change*, 34, 405-437, 1996.
- Fung, I.Y., J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. Prather, L.P. Steele, and P.J. Fraser, Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle, *Journal of Geophysical Research*, 96 (D7), 13033-13065, 1991.
- Garcia, R.R., and S.A. Solomon, A new numerical model of the middle atmosphere, 2, Ozone and related species, *Journal of Geophysical Research*, 99, 12,937-12,951, 1994.
- Goldstein, B., F. Joos, and T.F. Stocker, A modeling study of oceanic nitrous oxide during the Younger Dryas cold period, *Geophysical Research Letters*, 30 (2), doi:10.1029/2002GL016418, 2003.
- Gonfiantini, R., Standards for stable isotope measurements in natural compounds, *Nature*, 271, 534-536, 1978.
- Graedel, T.E., and P.J. Crutzen, *Atmosphere, Climate, and Change*, 195 pp., W.H. Freeman and Company, New York, 1997.
- Griffith, D.W.T., G.C. Toon, B. Sen, J.-F. Blavier, and R.A. Toth, Vertical profiles of nitrous oxide isotopomer fractionation measured in the stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 27 (15), 2485-2488, 2000.
- Gros, V., M. Bräunlich, T. Röckmann, P. Jöckel, P. Bergamaschi, C.M. Brenninkmeijer, W. Rom, W. Kutschera, A. Kaiser, H.E. Scheel, M. Mandl, J. Van der Plicht, and G. Possnert, Detailed analysis of the isotopic composition of CO and characterization of the air masses arriving at Mount Sonnblick (Austrian Alps), *Journal of Geophysical Research*, 106 (D3), 3179-3193, 2001.
- Güllük, T., F. Slemr, and B. Stauffer, Simultaneous measurements of CO₂, CH₄ and N₂O in air extracted by sublimation from Antarctica ice cores: Confirmation of data obtained using other extraction techniques, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D13), 15,971-15,978, 1998.
- Gupta, P.K., S.C. Tyler, and R.J. Cicerone, Modeling atmospheric $\delta^{13}\text{CH}_4$ and causes of recent changes in atmospheric CH₄ amounts, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D17), 22,923-22,932, 1996.
- Gupta, M.L., M.P. McGrath, R.J. Cicerone, F.S. Rowland, and M. Wolfsberg, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects in the reactions of CH₄ with OH and Cl, *Geophysical Research Letters*, 24 (22), 2761-2764, 1997.
- Haan, D., teneurs en monoxyde de carbone de l'air contenu dans la glace de l'Antarctique et du Groenland, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Grenoble, 1996.

- Haan, D., P. Martinerie, and D. Raynaud, Ice core data of atmospheric carbon monoxide over Antarctica and Greenland during the last 200 years, *Geophysical Research Letters*, 23 (17), 2235-2238, 1996.
- Haan, D., and D. Raynaud, Ice core record of CO variations during the last two millenia: atmospheric implications and chemical interactions within the Greenland ice, *Tellus*, 50B (3), 253-262, 1998.
- Hallock-Waters, K.A., B.G. Doddridge, R.R. Dickerson, S. Shane, and J.D. Ray, Carbon monoxide in the mid-US mid-Atlantic troposphere: Evidence for a decreasing trend, *Geophysical Research Letters*, 26, 2861-2864, 1999.
- Hameed, S., R.D. Cess, and J.S. hogan, Response of the global climate to changes in atmospheric chemical composition due to fossil fuel burning, *Journal of Geophysical Research*, 85, 7537-7545, 1980.
- Hao, W.M., and D.E. Ward, Methane production from global biomass burning, *Journal of Geophysical Research*, 98, 20,657-20,661, 1993.
- Hao, W.M., and M.H. Liu, Spatial and temporal distribution of tropical biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, 8 (4), 495-503, 1994.
- Hao, W.M., M.H. Liu, and D.E. Ward, Impact of deforestation on biomass burning in the tropics, in *Proceedings of Global Climate Change: Science, Policy and Mitigation Strategies*, edited by C.V. Mathai, Air and Waste Management Association, Pittsburgh, 1994.
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, and H. Akimoto, Reactions of ozone with α -terpene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products, *Journal of Geophysical Research*, 94 (D10), 13,013-13,024, 1989.
- Hauglustaine, D.A., G.P. Brasseur, S. Walters, P.J. Rasch, J.-F. Müller, L.K. Emmons, and M.A. Carroll, MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28291-28335, 1998.
- Heidenreich, J.E.I., and M.H. Thiemens, A non-mass-dependent isotope effect in the production of ozone from molecular oxygen, *Journal of Chemical Physics*, 78 (2), 892-895, 1983.
- Heidenreich, J.E.I., and M.H. Thiemens, The non-mass-dependent oxygen isotope effect in the electrodissoiation of carbon dioxide: A step toward understanding NoMaD chemistry, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (6), 892-895, 1985.
- Hein, R., P.J. Crutzen, and M. heinmann, An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle, *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 43-76, 1997.
- Hodder, P.S., C.A.M. Brenninkmeijer, and M.H. Thiemens, *U.S. Geol. Circ.*, 1107, 1994a.

- Hodder, P.S., C.M. Brenninkmeijer, and M.H. Thiemens, Mass independent fractionation in tropospheric carbon monoxide, in *ICOG*, edited by U.g. Circularir, pp. 1107, 1994b.
- Hoefs, J., *Stable Isotope geochemistry*, 241 pp., Heidelberg, 1987.
- Hogan, K.B., and R.C. Harriss, Comment on 'A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992' by E.J. Dlugokencky et al., *Geophysical Research Letters*, 21, 2445-2446, 1994.
- Hong, D., G. Cai, Y. Wang, and D. Chen, Nitrification-Denitrification Loss and N₂O Emission from Urea Applied to Crop-Soil Systems in North China Plain, in *17th WCSS, 14-21 August 2002*, pp. 214-1, 214-13, Thailand, 2002.
- Houghton, J.T., L.J.M. Filho, J. Bruce, L. Hoesung, B.A. Callander, E. Haites, N. Harris, and K. Maskell, Climate change 1994 : Radiative forcing of climate change, pp. 339, Cambridge University Press for the IPCC, Cambridge, 1995.
- Houweling, S., F. Dentener, and J. Lelieveld, Simulation of preindustrial methane to constrain the global source strength of natural wetlands, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D13), 17,243-17,255, 2000.
- Huff, A.K., and M.H. Thiemens, *EOS (Fall Suppl.)*, 1996a.
- Huff, A.K., and M.H. Thiemens, Multiple stable isotope analysis of atmospheric carbon monoxide : Continuing source identification using a mass independent anomaly, *EOS Transaction - AGU Fall Meeting Supplement*, 77 (46), F124, 1996b.
- Huff, A.K., and M.H. Thiemens, ¹⁷O/¹⁶O and ¹⁸O/¹⁶O isotope measurements of atmospheric carbon monoxide and its sources, *Geophysical Research Letters*, 25, 3509-3512, 1998.
- Inoue, H.Y., and W.G. Mook, Equilibrium and kinetic nitrogen and oxygen isotope fractionations between dissolved and gaseous N₂O, *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 113, 135-148, 1994.
- IPCC, *Climate Change 2001: The scientist basis. Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 881 pp., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001.
- Johnson, C.E., and R.G. Derwent, Relative radiative forcing consequences of global emissions of hydrocarbons, carbon monoxide, and NO_x from human activities estimated with a zonally-averaged two-dimensional model, *Climate Change*, 34, 439-462, 1996.
- Johnson, M.S., G.D. Billing, A. Gruodis, and H.M. Janssen, Photolysis of nitrous oxide isotopomers studied by time-dependent Hermite propagation, *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 8672-8680, 2001.

- Johnston, J.C., S.S. Cliff, and M.H. Thiemens, Measurement of multioxygen isotopic ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$) fractionation factors in the stratospheric sink reactions of nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D8), 16,801-16,804, 1995.
- Johnston, J.C., and M.H. Thiemens, The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D21), 25395-25404, 1997.
- Junge, C., W. Seiler, F.H. Schmidt, R. Bock, K.D. Greese, F. Radler, and H.J. Rüger, Kohlenmonoxid und Wasserstoffproduktion mariner Mikroorganismen im Nährmedium mit synthetischem Seewasser, *Naturwissenschaften*, 59, 514-515, 1972.
- Kaiser, J., Stable isotope investigations of atmospheric nitrous oxide, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 2002(a).
- Kaiser, J., T. Röckmann, and C.A.M. Brenninkmeijer, Temperature dependence of isotope fractionation in N_2O photolysis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (18), 4220-4230, doi:10.1039/B204837J, 2002(b).
- Kaiser, J., C.A.M. Brenninkmeijer, and T. Röckmann, Intramolecular ^{15}N and ^{18}O fractionation in the reaction of N_2O with $\text{O}(^1\text{D})$ and its implication for the stratospheric N_2O isotope signature, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D14), 4214, doi: 10.1029/2001JD001506, 2002(c).
- Kaiser, J., T. Röckmann, and C.A.M. Brenninkmeijer, Complete and accurate mass spectrometric isotope analysis of tropospheric nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D15), doi:10.1029/2003JD003613, 2003(a).
- Kaiser, J., T. Röckmann, C.A.M. Brenninkmeijer, and P.J. Crutzen, Wavelength dependence of isotope fractionation in N_2O photolysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 303-313, 2003(b).
- Kaiser, J., T. Röckmann, and C.A.M. Brenninkmeijer, Contribution of mass-dependent fractionation to the oxygen isotope anomaly of atmospheric nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 109, doi:10.1029/2003JD004088, 2004(a).
- Kaiser, J., S. Park, K.A. Boering, C.A.M. Brenninkmeijer, A. Hilkert, and T. Röckmann, Mass spectrometric method for the absolute calibration of the intramolecular nitrogen isotope distribution in nitrous oxide, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 378 (doi 10.007/s00216-003-2233-2), 256-269, 2004(b).
- Kammen, D.M., and B.D. Marino, On the origin and magnitude of pre-industrial anthropogenic CO_2 and CH_4 emissions, *Chemosphere Global Change Sci.*, 26, 69-86, 1993.
- Kanakidou, M., and e. al., 3-D global simulations of tropospheric CO distributions- Results of the GIM/IGAC intercomparison 1997 exercise, *Chemosphere Global Change Science*, 1, 263-282, 1999.

- Kato, S., H. Akimoto, T. Röckmann, M. Bräunlich, and C.M. Brenninkmeijer, Stable isotopic compositions of carbon monoxide from biomass burning experiments, *Atmospheric Environment*, 33 (27), 4357-4362, 1999.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmospheric Environment*, 19 (3), 387-407, 1985a.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Causes of increasing methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions, *Atmospheric Environment*, 19, 397-407, 1985b.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Carbon monoxide in the Earth's atmosphere: Indications of a global increase, *Nature*, 332, 242-245, 1988.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Seasonal cycles of hydrogen and carbon monoxide in the polar regions: Opposite-phase relationships, *Antarctic Journal*, 1989.
- Khalil, M.A.K., and R.A. Rasmussen, Global decrease in atmospheric carbon monoxide, *Nature*, 370, 639-641, 1994.
- Kim, K.R., and H. Craig, Two-isotope characterization of nitrous oxide in the Pacific Ocean and constraints on its origin in deep water, *Nature*, 347 (6288), 58-61, 1990.
- Kim, K.R., and H. Craig, Nitrogen-15 and oxygen-18 characteristics of nitrous oxide: A global perspective, *Science*, 262 (5141), 1855-1857, 1993.
- King, G.M., Attributes of Atmospheric Carbon Monoxide Oxidation by Maine Forest Soils, *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (N°12), 5257-5264, 1999.
- King, S.L., P.D. Quay, and J.M. Lansdown, The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ kinetic isotope effect for soil oxidation of methane at ambient atmospheric concentrations, *Journal of Geophysical Research*, 94 (D5), 18,273-18,277, 1989.
- Knox, M., P.D. Quay, and D. Wilbur, Kinetic isotopic fractionation during air-water gas transfer of O_2 , N_2 , CH_4 and H_2 , *Journal of Geophysical Research*, 97 (C12), 20,335-20,343, 1992.
- Krankowsky, D., F. Bertecki, G.G. Klees, K. Mauersberg, K. Schellenbach, and J. Stehr, Measurement of heavy isotope enrichment in tropospheric ozone, *Geophysical Research Letters*, 22 (13), 1713-1716, 1995.
- Krankowsky, D., P. Lämmerzahl, and K. Mauersberg, Isotopic measurements of stratospheric ozone, *Geophysical Research Letters*, 27 (17), 2593-2595, 2000.
- Kroeze, C., A. Mosier, and L. Bouwman, Closing the N_2O budget : A retrospective analysis, *Global Biogeochemical Cycles*, 13, 1-8, 1999.

- Krol, M., M. Van Leeuwen, and J. Lelieveld, Global OH trend inferred from methylchloroform measurements, *Journal of Geophysical Research*, *103*, 10,697-10,711, 1998.
- Krol, M., and J. Lelieveld, Can the variability in tropospheric OH be deduced from measurements of 1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform)?, *Journal of Geophysical Research*, *108* (D3), 4125, doi:10.1029/2002JD002423, 2003.
- Krzycki, J.A., W.R. Kenealy, J.D. Niro, and J.G. Zeikus, Stable carbon isotope fractionation by *Methanosarcins barkeri* during methanogenesis from acetate, methanol or carbon dioxide-hydrogen, *Applied Environmental Microbiology*, *53*, 2597-2599, 1987.
- Kuhlmann, A.J., D.E.J. Worthy, N.B.A. Trivett, and I. Levin, Methane emissions from a wetland region within the Hudson Bay Lowlands: An atmospheric approach, *Journal of Geophysical Research*, 1998.
- Lämmerzahl, P., T. Röckmann, and C.A.M. Brenninkmeijer, oxygen isotope composition of stratospheric carbon dioxide, *Geophysical Research Letters*, *29* (12), 10.1029/2001GL014343, 2002.
- Langenfelds, R.L., P.J. Fraser, R.J. Francey, L.P. Steele, L.W. Porter, and C.E. Allison, The Cape Grim Air Archive: The first seventeen years, 1978-1995, in *Baseline atmospheric program Australia, 1994-1995*, edited by R.J.F.e. al., pp. 53-70, Bur. of Meteorol. And CSIRO Div. of Atmos. Res., Melbourne, Victoria, 1996.
- Langenfelds, R.L., R.J. Francey, B.C. Pak, L.P. Steele, J. Lloyd, C.M. Trudinger, and C.E. Allison, Interannual growth rate variations of atmospheric CO₂ and its $\delta^{13}\text{C}$, H₂, CH₄ and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning, *Global Biogeochemical Cycles*, *16* (3), 1048 - doi:10.1029/2001GB001466, 2002.
- Lassey, K.R., D.C. Lowe, and M.R. Manning, The trend in atmospheric methane d13C and implications for isotopic constraints on the global methane budget, *Global Biogeochemical Cycles*, *14* (1), 41-49, 2000.
- Lelieveld, J., P.J. Crutzen, and F. Dentener, Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus B*, *50*, 128-150, 1998a.
- Lelieveld, J., P.J. Crutzen, and F.J. dentener, Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane, *Tellus*, *50B*, 128-150, 1998b.
- Lelieveld, J., W. Peters, F.J. Dentener, and M.C. Krol, Stability of tropospheric hydroxyl chemistry, *Journal of Geophysical Research*, *107* (D3), 4715, doi:10.1029/2002JD002272, 2002.
- Leuenberger, M., and U. Siegenthaler, Ice-age atmospheric concentration of nitrous oxide from an Antarctic ice core, *Nature*, *360*, 449-451, 1992.
- Leuenberger, M., and C. Lang, Thermal diffusion: An important aspect in studies of static air columns such as firn air, sand dunes and soil air, pp. 115-127, IAEA, 2002.

- Levin, I., P. Bergamaschi, H. Dörr, and D. Trapp, Stable isotopic signature of methane from major sources in Germany, *Chemosphere Global Change Sci.*, 26, 161-177, 1993.
- Levine, J.S., Global biomass burning: atmospheric, climatic and biospheric implications, *EOS Transaction - AGU Fall Meeting Supplement*, 1990.
- Liang, Q., L. Jaeglé, D.A. Jaffe, P. Weiss-Penzias, A. Heckman, and J.A. Snow, Long-range transport of Asian pollution to the northeast Pacific: Seasonal variations and transport pathways of carbon monoxide, *Journal of Geophysical Research*, 109 (D23), doi:10.1029/2003JD004402, 2004.
- Liao, T., C.D. Camp, and Y.L. Yung, The seasonal cycle of N₂O, *Geophysical Research Letters*, 31 (L17108), doi:10.1029/2004GL020345, 2004.
- Lowe, D.C., M.R. Manning, G. Brailsford, and T. Bromley, The 1991-1992 Atmospheric Methane anomaly: Southern Hemisphere ¹³C decrease and growth rate fluctuations, *Geophysical Research Letters*, 24 (8), 857-860, 1997.
- Lowe, D.C., W. Allan, M.R. Manning, T. Bromley, G. Brailsford, D. Ferretti, A. Gomez, R. Knoben, R. Martin, Z. Mei, and R. Moss, Shipboard determinations of the distribution of ¹³C in atmospheric methane in the Pacific, *Journal of Geophysical Research*, 104 (D21), 26,125-26,135, 1999.
- Mak, J., and C.M. Brenninkmeijer, Measurement of ¹³CO and C¹⁸O in the free troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D15), 19,347-19,358, 1998(a).
- Mak, J., and W. Yang, Technique for Analysis of Air samples for ¹³C and ¹⁸O in Carbon Monoxide via Continuous-Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 70, 5159-5161, 1998(b).
- Mak, J.E., M.R. Manning, and D.C. Lowe, Aircraft observations of δ¹³C of atmospheric methane over the Pacific in August 1991 and 1993 : Evidence of an enrichment in ¹³CH₄ in the Southern Hemisphere, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D1), 1329-1335, 2000.
- Mak, J., G. Kra, and T. Sandomenico, The seasonally varying isotopic composition of the sources of carbon monoxide at Barbados, West Indies, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D20), doi: 10.1029/2003JD003419, 2003.
- Manning, M.R., D.C. Lowe, W.H. Melhuish, R.J. Sparks, G. Wallace, and C.A.M. Brenninkmeijer, The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies, *Radiocarbon*, 32, 37-58, 1990.
- Manning, M.R., C.M. Brenninkmeijer, and W. Allan, Atmospheric carbon monoxide budget of the southern hemisphere: Implications of ¹³C/¹²C measurements, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D9), 10,673-10,682, 1997.
- Marik, T., Atmospheric δ¹³C and δD measurements to balance the global methane budget, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, 1998.

- Martinerie, P., G. Brasseur, and C. Granier, The chemical composition of ancient atmospheres, *Journal of Geophysical Research*, 100, 14,291-14,304, 1995a.
- Martinerie, P., G.P. Brasseur, and C. Granier, The chemical composition of ancient atmospheres: a model study constrained by ice core data, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D7), 14,291-14,304, 1995b.
- Matthews, D.E., and J.M. Hayes, Isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 50, 1465-1473, 1978.
- Mauersberg, K., Ozone isotope measurements in the stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 14 (1), 80-83, 1987.
- McCarthy, M.C., P. Connell, and K.A. Boering, Isotopic fractionation of methane in the stratosphere and its effect on free tropospheric isotopic compositions, *Geophysical Research Letters*, 28, 3657-3660, 2001.
- McLinden, A.C., M.J. Prather, and M.S. Johnson, Global modeling of the isotopic analogues of N₂O: Stratospheric distributions, budgets, and the ¹⁷O-¹⁸O mass-independent anomaly, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D8), 4233, doi:10.1029/2002JD002560, 2003.
- Merritt, D.A., J.M. Hayes, and D.J. Des Marais, Carbon isotopic analysis of atmospheric methane by isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D1), 1317-1326, 1995.
- Miller, C.E., and Y.L. Yung, Photo-induced isotopic fractionation, *Journal of Geophysical Research*, 105, 29,039-29,051, 2000.
- Monnin, E., A. Indermühle, A. Dallenbach, J. Flückiger, B. Stauffer, T.F. Stocker, D. Raynaud, and J.-M. Barnola, Atmospheric CO₂ concentration over the Last Glacial Termination (22 to 9 kyr) from the Dome Concordia ice core, Antarctica, *Science*, 291 (5501), 112-114, 2001.
- Moore, H., Isotopic measurement of atmospheric nitrogen compounds, *Tellus*, 26, 169-174, 1974.
- Mopper, K., X. Zhou, R.J. Kieber, D.J. Kieber, R.J. Sikorski, and R.D. Jones, Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle, *Nature*, 353, 60-62, 1991.
- Mosier, A., C. Kroeze, C. Nevison, O. Oenema, S. Seitzinger, and O. Van Cleemput, Closing the global N₂O budget : nitrous oxide emissions through the agricultural nitrogen cycle - OECD/IPCC/IEA phase II development of IPCC guidelines for national greenhouse gas inventory methodology, *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 52, 225-248, 1998.
- Moxley, J.M., and K.A. Smith, Factors affecting utilization of atmospheric CO by soils, *Soil Biolo. Biochem.*, 30, 65-79, 1998.

- Nakazawa, T., T. Machida, M. Tanaka, Y. Fuji, S. Aoki, and O. Watanabe, Differences of the atmospheric CH₄ concentration between the arctic and antarctic regions in pre-industrial/pre-agricultural era, *Geophysical Research Letters*, 20, 943-946, 1993.
- Naqvi, S.W.A., T. Yoshinari, D.A. Jayakumar, M.A. Altabet, P.V. Narvekar, A.H. Devol, J.A. Brandes, and L.A. Codispoti, Budgetary and biogeochemical implications of N₂O isotope signatures in the Arabian Sea, *Nature*, 394, 462-464, 1998.
- Nevison, C., and E. Holland, A reexamination of the impact of anthropogenically fixed nitrogen on atmospheric N₂O and the stratospheric O₃ layer, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D21), 25,519-25,536, 1997.
- Nevison, C., T.J. Lueker, and R.F. Weiss, Quantifying the nitrous oxide source from coastal upwelling, *Global Biogeochemical Cycles*, 18 (GB1018), doi:10.1029/2003GB002110, 2004.
- Novelli, P.C., L.P. Steele, and P.P. Tans, Mixing ratios of carbon monoxide in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 97 (D18), 20,731-20,750, 1992.
- Novelli, P.C., K.A. Masarie, and P.M. Lang, Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D15), 19,015 - 19,033, 1998.
- Novelli, P.C., K.A. Masarie, P.M. Lang, B.D. Hall, R.C. Myers, and J.W. Elkins, Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997-1998 wildfires, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 108 (D15), 14-1 - 14-14, 2003.
- Oremland, R.S., The biogeochemistry of methanogenic bacteria, in *Biology of anaerobic micro-organisms*, edited by A.J.B. Zehnder, J. Wiley, New York, 1988.
- Ottow, J.G.G., I. Burth-Gebauer, and M.E.E. Demerdash, Influence of pH and partial oxygen pressure on the N₂O-N to N₂ ratio of denitrification, in *Denitrification in the Nitrogen Cycle*, edited by H.L. Golterman, pp. 101-120, Plenum, New York, 1985.
- Palmer, P.I., D.J. Jacob, D.B.A. Jones, C.L. Heald, R.M. Yantosca, J.A. Logan, G.W. Sachse, and D.G. Streets, Inverting for emissions of carbon monoxide from Asia using aircraft observations over the western Pacific, *Journal of Geophysical Research*, 108 (D21), doi:10.1029/2001JD003397, 2003.
- Pérez, T., S.E. Trumbore, S.C. Tyler, E.A. Davidson, M. Keller, and P.B. De Camargo, Isotopic variability of N₂O emissions from tropical forest soils, *Global Biogeochemical Cycles*, 14 (2), 525-535, 2000.
- Pérez, T., S.E. Trumbore, S.C. Tyler, P.A. Matson, I. Ortiz-Monasterio, T. Rahn, and D.W.T. Griffith, Identifying the agricultural imprint on the global N₂O budget using stable isotopes, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D9), 9869-9878, 2001.
- Pétron, G., C. Granier, B. Khattatov, J.-F. Lamarque, V.M. Yudin, J.-F., and J. Gille, Inverse modeling of carbon monoxide surface emissions using Climate Monitoring and

- Diagnostics Laboratory network observations, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D24), doi:10.1029/2001JD001305, 2002.
- Polle, C., Contribution à l'étude des sources naturelles de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures légers non méthaniques, Thèse de Doctorat thesis, Université Paris VI, Paris, 1993.
- Prasad, S.S., Potential atmospheric sources and sinks of nitrous oxide. 2. Possibilities from excited O₂, "embryonic" O₃, and optically pumped excited O₃, *Journal of Geophysical Research*, 102, 21527, 1997.
- Prather, M.J., Times scales in atmospheric chemistry: theory, GWPs for CH₄ and CO, and runaway growth, *Geophysical Research Letters*, 23, 2597-2600, 1996.
- Prather, M.J., Time scales in atmospheric chemistry: coupled perturbations to N₂O, NO_y and O₃, *Science*, 279, 1339-1341, 1998.
- Prinn, R.G., R.A. Simmonds, R.D. Rasmussen, R.D. Rosen, F.N. Alyea, C.A. Cardelino, A.J. Crawford, D.M. Cunnold, P.J. Fraser, and J.E. Lovelock, Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE-GAGE data, *Journal of Geophysical Research*, 95, 18,369-18,385, 1990.
- Prinn, R.G., and al, Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades, *Science*, 269, 1882-1888, 2001.
- Quay, P., G.M. King, Lansdown, and D. Wilbur, Isotopic composition of carbon in gases of biogenic origin, *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 385-397, 1988.
- Quay, P., S.L. King, J. Stutsman, D.O. Wilbur, L.P. Steele, I. Fung, R.H. Gammon, T.A. Brown, G.W. Farwell, P.M. Grootes, and F.H. Schmidt, Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄: fossil and biomass burning source strengths, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 25-47, 1991a.
- Quay, P.D., S.L. King, J. Stutsman, D.O. Wilbur, L.P. Stelle, I. Fung, R.H. Gammon, T.A. Brown, G.W. Farwell, P.M. Grootes, and F.H. Schmidt, Carbon isotopic composition on atmospheric CH₄, *Global Biogeochemical Cycles*, 5, 25-47, 1991b.
- Quay, P.D., J. Stutsman, D.O. Wilbur, A. Snover, and E. Dlugokencky, The isotopic composition of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 13 (2), 445-461, 1999.
- Rahn, K.A., and D.H. Lowenthal, Who's polluting the Arctic? Why is it so important to know? An American perspective, in *Arctic Air Pollution*, edited by B. Stonehouse, pp. 85-95, Cambridge University Press, New York, 1986.
- Rahn, T., and M. Wahlen, Stable isotope enrichment in stratospheric nitrous oxide, *Science*, 278, 1776-1778, 1997.
- Rahn, T., and M. Wahlen, A reassessment of the global isotopic budget of atmospheric nitrous oxide, *Global Biogeochemical Cycles*, 14 (2), 537-543, 2000.

- Rasmussen, R.A., and M.A.K. Khalil, Atmospheric methane (CH₄): Trends and seasonal cycles, *Journal of Geophysical Research*, 86, 9826-9832, 1981.
- Rasmussen, R.A., and M.A.K. Khalil, Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends and interhemispheric gradient, *Journal of Geophysical Research*, 89, 11,599-11,605, 1984.
- Raynaud, D., and B. Lebel, Total gas content and surface elevation of polar ice sheets, *Nature*, 281, 289-291, 1979.
- Raynaud, D., and I.M. Whillans, Air content of the Byrd core and past changes in the West Antarctic ice sheet, *Annals of Glaciology*, 3, 269-273, 1982.
- Raynaud (a), D., J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Chappellaz, R.J. Delmas, and C. Lorius, The ice record of greenhouse gases, *Science*, 259, 926-934, 1993.
- Rinsland, C.P., and J.S. Levine, Free troposphere carbon monoxide concentrations in 1950 and 1951 deduced from infrared total column measurements, *Nature*, 318, 250-254, 1985.
- Roberto-Neto, O., E.L. Coitino, and D.G. Truhlar, Dual-level direct dynamics calculations of deuterium and carbon-13 kinetic isotope effects for the reaction Cl+CH₄, *Journal of Phys. Chem*, 102, 4568-4578, 1998.
- Robinson, E., and R.C. Robins, Atmospheric background concentrations of carbon monoxide, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 174, 89-95, 1970.
- Röckmann, T., C.A.M. Brenninkmeijer, G. Saueressig, P. Bergamaschi, J.N. Crowley, H. Fischer, and P.J. Crutzen, Mass-Independent Oxygen Isotope Fractionation in atmospheric CO as a result of the reaction CO + OH, *Science*, 281 (5376), 544-546, 1998(a).
- Röckmann, T., C.M. Brenninkmeijer, P. Neeb, and P.J. Crutzen, Ozonolysis of nonmethane hydrocarbons as a source of the observed mass independent oxygen isotope enrichment in tropospheric CO, *Journal of Geophysical Research*, 103 (D1), 1463-1470, 1998(b).
- Röckmann, T., Mass independent fractionation of oxygen isotopes in atmospheric CO due to the reaction CO+OH, *Science*, 281, 544-546, 1998(c).
- Röckmann, T., C.A.M. Brenninkmeijer, M. Wollenhaupt, J.N. Crowley, and P.J. Crutzen, Measurement of the isotopic fractionation of ¹⁵N¹⁴N¹⁶O, ¹⁴N¹⁵N¹⁶O and ¹⁴N¹⁴N¹⁸O in the UV photolysis of nitrous oxide, *Geophysical Research Letters*, 27 (9), 1399-1402, 2000.
- Röckmann, T., J. Kaiser, C.A.M. Brenninkmeijer, J.N. Crowley, R. Borchers, W.A. Brand, and P.J. Crutzen, Isotopic enrichment of nitrous oxide (¹⁵N¹⁴NO, ¹⁴N¹⁵NO, ¹⁴N¹⁴N¹⁸O) in the stratosphere and in the laboratory, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D10), 10403-10410, 2001(a).

- Röckmann, T., J. Kaiser, J.N. Crowley, C.A.M. Brenninkmeijer, and P.J. Crutzen, The origin of the anomalous or "mass-independent" oxygen isotope fractionation in atmospheric N₂O, *Geophysical Research Letters*, 28 (3), 503-506, 2001(b).
- Röckmann, T., J. Kaiser, C.A.M. Brenninkmeijer, and W.A. Brand, Gas chromatography / isotope-ratio mass spectrometry method for high-precision position-dependent ¹⁵N and ¹⁸O measurements of atmospheric nitrous oxide, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 17, 1897-1908, 2003(a).
- Röckmann, T., J. Kaiser, and C.A.M. Brenninkmeijer, The isotopic fingerprint of the pre-industrial and the anthropogenic N₂O source, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 315-323, 2003(b).
- Rommelaere, V., L. Arnaud, and J.-M. Barnola, Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubbly ice data by inverse method, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D25), 30,069 - 30,083, 1997(a).
- Rust, F.E., and C.M. Stevens, Carbon kinetic isotope effect in the oxydation of methane by hydroxyl radical, *Int. J. chem. Kinet.*, 12, 371-377, 1980.
- Rust, F., Ruminant methane (¹³C/¹²C) values: relation to atmospheric methane, *Science*, 211, 1044-1046, 1981.
- Sanhueza, E., L. Donoso, D. Scharffe, and P.J. Crutzen, Carbon monoxide fluxes from natural, managed or cultivated savannah grasslands, *Journal of Geophysical Research*, 99 (D8), 16421-16427, 1994.
- Santrock, J., S.A. Studley, and J.M. Hayes, Isotopic analyses based on the mass spectrum of carbon dioxide, *Analytical Chemistry*, 57, 1444-1448, 1985.
- Saueressig, G., P. Bergamaschi, J.N. Crowley, and H. Fischer, Carbon KIE in the reaction of CH₄ with Cl atoms, *Geophysical Research Letters*, 22, 1225-1228, 1995.
- Saueressig, G., P. Bergamaschi, J.N. Crowley, H. Fischer, and G.W. Harris, D/H kinetic isotope effect in the reaction CH₄+Cl, *Geophysical Research Letters*, 23 (24), 3619-3622, 1996.
- Saueressig, G., J.N. Crowley, P. Bergamaschi, C. Brühl, C.A.M. Brenninkmeijer, and H. Fischer, Carbon-13 and D kinetic isotope effects in the reactions of CH₄ with O(¹D) and OH: New laboratory measurements and their implications for the isotopic composition of stratospheric methane, *Journal of Geophysical Research*, 106 (23,127-23,138), 2001.
- Schade, G.W., and P.J. Crutzen, CO emissions from degrading plant matter, Part I, Measurements, *Tellus*, 1999(a).

- Schade, G.W., and P.J. Crutzen, CO emissions from degrading plant matter, part II, Estimate of global source strength, *Tellus*, 1999(b).
- Scharffe, D., W.M. Hao, L. Donoso, P.J. Crutzen, and E. Sanhueza, Soil fluxes and atmospheric concentration of CO and CH₄ in the northern part of the Guyana shield, Venezuela, *Journal of Geophysical Research*, 95, 22,475-22,480, 1990.
- Schauffler, S.M., and J.S. Daniel, On the effects of stratospheric circulation changes on trace gas trends, *Journal of Geophysical Research*, 99, 25747-25754, 1994.
- Scheel, H.E., R. Sladkovic, and E.-G. Brunke, Temporal variations of O₃ and CO at mid-latitudes sites in the northern and southern hemispheres, in *WMO-IGAC Conference on the Measurement and Assessment of Atmospheric Composition Change*, edited by W.M. Org., pp. 123-127, Geneva, 1996.
- Schoell, M., The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 44, 649-661, 1980.
- Schwander, J., and B. Stauffer, Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles, *Nature*, 311, 45-47, 1984.
- Schwander, J., The transformation of snow to ice and the occlusion of gases, in *The environmental record in glaciers and ice sheets*, edited by O.H.a.L. C.C., pp. 53-67, John Wiley & Sons limited, 1989.
- Schwander, J., Gas diffusion in firn, in *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*, edited by NATO, pp. 527-540, 1993(a).
- Schwander, J., J.-M. Barnola, C. Andrie, M. Leuenberger, A. Ludin, D. Raynaud, and B. Stauffer, The age of the air and the ice at Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research*, 98, 2831-2838, 1993.
- Schwander, J., J.-M. Barnola, C. Andrie, M. Leuenberger, A. Ludin, D. Raynaud, and B. Stauffer, The age of the air and the ice at Summit, Greenland, *Journal of Geophysical Research*, 98, 2831-2838, 1993(b).
- Seiler, W., The cycle of atmospheric CO, *Tellus*, 26, 116-135, 1974.
- Seiler, W., H. Giehl, and G. Bunse, The influence of plants on atmospheric carbon monoxide and dinitrogen oxide, *Pure Applied Geophysics*, 116, 439-451, 1978.
- Seiler, W., and R. Conrad, Contribution of tropical ecosystems to the global budgets of trace gases, especially CH₄, H₂, CO and N₂O, *The Geophysiology of Amazonia: vegetation and climate interactions*, 9, 133-163, 1987.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics, in *From Air Pollution to Climate Change*, edited by J.W. Sons, New York, 1998.

- Singh, H.B., A.N. Thakur, and Y.E. Chen, Tetrachloroethylene as an indicator of low Cl atom concentrations in the troposphere, *Geophysical Research Letters*, 23 (12), 1529-1532, 1996 (a).
- Singh, H.B., G.L. Gregory, B. Anderson, E. Browell, G.W. Sachse, D.D. Davis, A.J. Crawford, J.D. Bradshaw, R. Talbot, D.R. Blake, D. Thornton, R. Newell, and J. Merrill, Low ozone in the marine boundary layer of the tropical Pacific Ocean: Photochemical loss, chlorine atoms, and entrainment, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D1), 1907-1917, 1996 (b).
- Sowers, T., N₂O record spanning the penultimate deglaciation from the Vostok ice core, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D23), 31,903-31,914, 2001.
- Sowers, T., A. Rodebaugh, N. Yoshida, and S. Toyoda, Extending records of the isotopic composition of atmospheric N₂O back to 1800 A.D. from air trapped in snow at the South Pole and the Greenland Ice Sheet Project II ice core, *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (4), 1129, doi:10.1029/2002GB001911, 2002.
- Sowers, T., R.B. Alley, and J. Jubenville, Ice Core Records of Atmospheric N₂O Covering the Last 106,000 Years, *Science*, 301, 945-948, 2003.
- Spratt, H.G., and J.S. Hubbard, Carbon monoxide metabolism in roadside soils, *Applied and Environmental Microbiology*, 41 (N°5), 1192-1201, 1981.
- Stauffer, B., and J. Tschumi, Reconstructing past atmospheric CO₂ concentration based on ice-core analyses: open questions due to in-situ production of CO₂ in the ice, *Journal of Glaciology*, 46 (152), 45-53, 2000.
- Stevens, C.M., and L. Krout, Method for the determination of the concentration and of the carbon and oxygen isotopic composition of atmospheric carbon monoxide, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 8, 265-275, 1972.
- Stevens, C.M., L. Kaplan, R. Gorse, S. Durkee, M. Compton, S. Cohen, and K. Bielling, The kinetic isotope effect for carbon and oxygen in the reaction CO+OH, *International Journal of Chem. Kinet.*, 12, 935-948, 1980.
- Stevens, C.M., and F.E. Rust, The carbon isotopic composition of atmospheric methane, *Journal of Geophysical Research*, 87 (C7), 4879-4882, 1982.
- Stevens, C.M., and A. Engelkemeir, Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources, *Journal of Geophysical Research*, 93 (D1), 725-733, 1988.
- Stevens, C.M., and A.F. Wagner, The role of isotope fractionation affects in atmospheric chemistry, *Z. Naturforsch.*, 44a376-384, 1989.
- Sturges, W.T., FIRETRACC: Firm Record of Trace Gases Relevant to Atmospheric Chemical Change, pp. 15, University of East Anglia, East Anglia, 2000.

- Sugawara, S., and e. al., Vertical profile of the $\delta^{13}\text{C}$ of stratospheric CH_4 over Japan, *Geophysical Research Letters*, 24, 2989-2992, 1997.
- Tans, P.P., A note on isotope ratios and the global atmospheric methane budget, *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 77-81, 1997.
- Tarr, M.A., W.L. Miller, and R.G. Zepp, Carbon monoxide photoproduction from plant matter. Implications for global climate change, *EOS Transaction - AGU Fall Meeting Supplement*, 74, 162, 1993.
- Thiemens, M.H., T. Jackson, K. Mauersberg, B. Schueler, and J. Morton, Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO_2 , *Geophysical Research Letters*, 18 (4), 669-672, 1991.
- Thompson, A.M., The oxidizing capacity of the earth's atmosphere: Probable past and future changes, *Science*, 256, 1157-1165, 1992.
- Thompson, A.M., J.A. Chappellaz, and T.L. Kucsera, The atmospheric CH_4 increase since the last glacial maximum, *Tellus B*, 45, 242-257, 1993.
- Toyoda, S., and N. Yoshida, Determination of nitrogen isotopomers of nitrous oxide on a modified isotope ratio mass spectrometer, *Analytical Chemistry*, 71 (20), 4711-4718, 1999.
- Toyoda, S., N. Yoshida, T. Urabe, S. Aoki, T. Nakazawa, S. Sugawara, and H. Honda, Fractionation of N_2O isotopomers in the stratosphere, *Journal of Geophysical Research*, 106 (D7), 7515-7522, 2001(a).
- Toyoda, S., N. Yoshida, T. Suzuki, K. Tsuji, and K. Shibuya, Isotopomer fractionation during photolysis of nitrous oxide by ultraviolet of 206 to 210 nm, in *International Conference on the Study of Environmental Change Using Isotope Techniques*, edited by IAEA, Vienna, 2001(b).
- Trudinger, C.M., I.G. Enting, D.M. Etheridge, R.J. Francey, V.A. Levchenko, L.P. Steele, D. Raynaud, and L. Arnaud, Modeling air movement and bubble trapping in firn, *Journal of Geophysical Research*, 102 (D6), 6747-6763, 1997.
- Tsunogai, U., F. Nakagawa, D.D. Komatsu, and T. Gamo, Stable Carbon and Oxygen Isotopic Analysis of Atmospheric Carbon Monoxide Using Continuous-Flow Isotope Ratio MS by Isotope ratio Monitoring of CO , *Analytical Chemistry*, 74, 5695-5700, 2002.
- Turatti, F., D.W.T. Griffith, S.R. Wilson, M.B. Esler, T. Rahn, H. Zhang, and G.A. Blake, Positionally dependent ^{15}N fractionation factors in the UV photolysis of N_2O determined by high resolution FTIR spectroscopy, *Geophysical Research Letters*, 27 (16), 2489-2492, 2000.
- Tyler, S.C., H.O. Ajie, A.L. Rice, and R.J. Cicerone, Experimentally determined kinetic isotope effects in the reaction of CH_4 with Cl : Implications for atmospheric CH_4 , *Geophysical Research Letters*, 27 (12), 1715-1718, 2000a.

- Tyler, S.C., H.O. Ajie, A.L. Rice, R.J. Cicerone, and E.C. Tuazon, Experimentally determined kinetic isotope effects in the reaction of CH₄ with Cl: Implication for atmospheric CH₄, *Geophysical Research Letters*, 27 (12), 1715-1718, 2000b.
- Urey, H.C., The thermodynamic properties of isotopic substances, *Journal of Chemical Society* (562-581), 1947.
- Valentine, R.L., and R.G. Zepp, Formation of carbon monoxide from the photodegradation of terrestrial dissolved organic carbon in natural waters, *Environment Science and Technology*, 27 (N°2), 409-412, 1993.
- Van Aardenne, J.A., F. Dentener, J.G.J. Olivier, C.G.M. Klein Goldewijk, and J. Lelieveld, A 1°*1° resolution data set of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890-1990, *Global Biogeochemical Cycles*, 15 (4), 909-928, 2001.
- Verkouteren, R.M., G.A. Klouda, and L.A. Currie, The carbon dioxide isotopic measurement process: progress at NIST on measurements, reduction algorithms and standards, in *Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements*, edited by IAEA, pp. 111-129, IAEA, Vienna, 1995.
- Voltz, A., D.H. Ehhalt, and R.G. Derwent, Seasonal and latitudinal variation of ¹⁴CO and the tropospheric concentration of OH radicals, *Journal of Geophysical Research*, 86 (C6), 5163-5171, 1981.
- Wahlen, M., and T. Yoshinari, Oxygen isotope ratios in N₂O from different environments, *Nature*, 313 (6005), 780-782, 1985.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J.S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks, and W. Broeker, Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: the contribution from fossil carbon, *Science*, 245, 286-290, 1989.
- Wahlen, M., The global methane cycle, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 21, 407-426, 1993.
- Waldron, S., J.M. Lansdown, E.M. Scott, A.E. Fallick, and A.J. Hall, The global influence of the hydrogen isotope composition of water on that of bacteriogenic methane from shallow freshwater environments, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63 (15), 2237-2245, 1999.
- Wang, Y., and D.J. Jacob, Anthropogenic forcing on tropospheric O₃ and OH since preindustrial times, *Journal of Geophysical Research*, 103, 31,123-31,135, 1998.
- Wang, J.S., M.B. McElroy, C.M. Spivakovsky, and D.B.A. Jones, On the contribution of anthropogenic Cl to the increase in δ¹³C of atmospheric methane, *Global Biogeochemical Cycles*, 16 (3), 1047 doi:10.1029/2001GB001572, 2002.
- Wassman, R., U.G. Thein, M.J. Whiticar, H. Rennenberg, W. Seiler, and W.J. Junk, Methane emissions from the Amazon floodplain : characterization of production and transport, *Global Biogeochemical Cycles*, 6 (1), 3-13, 1992.
- Weiss, R.F., and B.A. Price, Nitrous oxide solubility in water and seawater, *Marine Chemistry*, 8, 347-359, 1980.

- Weiss, R.F., The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide, *Journal of Geophysical Research*, 86, 7185-7195, 1981.
- Wennberg, P.O., R.C. Cohen, R.M. Stimpfle, J.P. Koplow, J.G. Anderson, R.J. Salawitch, D.W. Fahey, E.L. Woodbridge, E.R. Keim, R.S. Gao, C.R. Wenster, R.D. May, D.W. Toohey, L.M. Avallone, M.H. Proffitt, M. Loewenstein, J.R. Podolske, K.R. Chan, and S.C. Wofsy, Removal of stratospheric O₃ by radicals: insitu measurements of OH, HO₂, NO, NO₂, ClO and BrO, *Science*, 266, 398-404, 1994.
- Whiticar, M.J., Stable isotopes and Global budgets, in *Atmospheric methane : sources, sinks and role in global change*, edited by M.A.K. Khalil, pp. 138-167, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- Wilson, A.T., and A. Long, New approaches to CO₂ analysis in polar ice cores, *Journal of Geophysical Research*, 102 (C12), 26,601-26,606, 1997.
- Wingen, L.M., and B.J. Finlayson-Pitts, An upper limit on the production of N₂O from the reaction of O(¹D) with CO₂ in the presence of N₂, *Geophysical Research Letters*, 25 (4), 517-520, 1998.
- Wingenter, O.W., M.K. Kubo, N.J. Blake, T.W.j. Smith, D.R. Blake, and F.S. Rowland, Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D2), 4331-4340, 1996.
- Yamulki, S., S. Toyoda, N. Yoshida, G.B. Veldkamp, and R. Bol, Diurnal fluxes and the isotopomer ratios of N₂O in a temperate grassland following urine amendment, *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 15, 1263-1269, 2001.
- Yoshida, N., and S. Matsuo, Nitrogen isotope ratio of atmospheric N₂O as a key to the global cycle of N₂O, *Geochemistry Journal*, 17, 231-239, 1983.
- Yoshida, N., ¹⁵N-depleted N₂O as a product of nitrification, *Nature*, 335 (6190), 528-9, 1988.
- Yoshida, N., and S. Toyoda, Constraining the atmospheric N₂O budget from intramolecular site preference in N₂O isotopomers, *Nature*, 405, 330-334, 2000.
- Yoshinari, T., and M. Wahlen, Oxygen isotope ratios in N₂O nitrification at a seawater treatment facility, *Nature*, 317 (6035), 349-350, 1985.
- Yoshinari, T., Emissions of N₂O from various environments - the use of stable isotope composition of N₂O as tracer for the studies of N₂O biogeochemical cycling, in *Denitrification in Soil and Sediment*, edited by N.P.a.S. Revsbech, J., pp. 129-150, Plenum Press, New York, 1990.
- Young, E.D., A. Galy, and H. Nagahara, Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66, 1095-1104, 2002.

- Yung, Y.L., and C.E. Miller, Isotopic fractionation of stratospheric nitrous oxide via photolysis, *Science*, 278, 1778-1780, 1997.
- Yurganov, L.N., E.I. Grechko, and A.V. Dzola, Zvenigorod carbon monoxide total column time series: 27 yr of measurements, *Chemosphere Global Change Sci.*, 1, 127-136, 1999.
- Zander, R., P. Demoulin, E. D.H., U. Schmidt, and C.P. Rinsland, Secular Increase of the Total vertical Column Abundance of Carbon Monoxide Above Central Europe Since 1950, *Journal of Geophysical Research*, 94 (D8), 11,021-11,028, 1989.
- Zardini, D., Analyse du protoxyde d'azote de l'air emprisonné dans la glace. Mise au point d'une méthode expérimentale, application à l'analyse des variations au cours du passé, Université de Paris VII, Paris, 1987.
- Zardini, D., D. Raynaud, D. Scharffe, and W. Seiler, N₂O Measurements of Air Extracted from Antarctic Ice Cores: Implication on Atmospheric N₂O Back to the Last Glacial-Interglacial Transition, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 8, 189-201, 1989.
- Zhang, H., P.O. Wennberg, V.H. Wu, and G.A. Blake, Fractionation of ¹⁴N¹⁵N¹⁶O and ¹⁵N¹⁴N¹⁶O during photolysis at 213 nm, *Geophysical Research Letters*, 27 (16), 2481-2484, 2000.
- Zipf, E.C., and S.S. Prasad, Experimental evidence that excited ozone is a source of nitrous oxide, *Geophysical Research Letters*, 25 (23), 4333-4336, 1998.
- Zumbrunn, R., A. Neftel, and H. Oeschger, CO₂ measurements on 1 cm³ ice samples with an IR laserspectrometer (IRLS) combined with a new dry extraction device, *Earth and Planetary Science Letters*, 60, 318-324, 1982.